

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088122

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08F214/18

C08F 2/44

C08F 2/46

C08F216/14

C08F291/04

C09D 4/06

C09D 5/00

G02B 1/11

(21)Application number : 2000-277815

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 13.09.2000

(72)Inventor : WATANABE FUSAKA
NISHIKAWA AKIRA

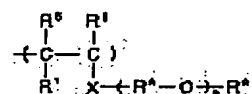
(54) FLUORINE POLYMER, CURABLE RESIN COMPOSITION AND ANTIREFLECTIVE FILM

(57)Abstract:

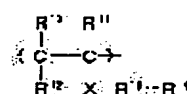
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin composition having excellent coating properties without defects in a coated layer caused by an uneven coating or repelling of the cured layer.

SOLUTION: The resin composition comprises (A) a fluorine polymer including a structural unit originating from a fluorine-containing olefin, a structural unit represented by the following general formula 2 or general formula 3 (wherein R⁵-R⁷ and R¹⁰-R¹² are each H, a 1-6 alkyl; R⁸ is a 2-6C alkylene; R⁹ is H, a 1-30C alkyl or aryl; R¹³ is a 6-30C chain alkylene; R¹⁴ is H or hydroxy; X is O or -COO- or -OCO-; n is an integer of ≥3), a structural unit originating from an azo group-bearing polysiloxane where the fluorine content is ≥30 wt.% and Mn (number-average molecular weight) is ≥5,000 and (B) a polyfunctional (meth)acrylate and (C) a radiation polymerization initiator.

— 般 式 2



— 般 式 3



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

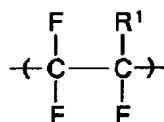
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The fluorine system polymer whose fluorine content it consists of the structural unit expressed with the structural unit expressed with the following general formula 1, the structural unit expressed with the (b) following general formula 2, and/or the following general formula 3, a structural unit expressed with the following general formula 4 originating in (c) azo content polysiloxane compound, and a structural unit which originates in (d) copolymeric monomer at a list, and is 30 % of the weight or more and whose number average molecular weight by polystyrene conversion is 5,000 or more.

[Formula 1]

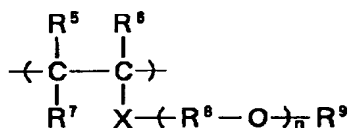
— 般 式 1



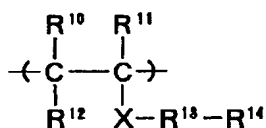
R¹ among [type A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, The alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, and -OR² (R² shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6.) The radical expressed or -OR³ OR⁴ (R³ shows an alkylene group or a halogenation alkylene group, and R⁴ shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6.) the radical expressed is shown.]

[Formula 2]

— 般 式 2



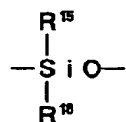
— 般 式 3



the inside of a formula, R⁵, R⁶, R⁷, and R¹⁰, R¹¹ and R¹² -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 -- R⁸ A carbon number is the alkylene group of 2-6, and R⁹. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-30, or a carbon number shows the radical as which the aryl group which may have the substituent, and R¹³ are expressed with the chain-like alkylene group of 6-30 for a hydrogen atom or a hydroxyl group, and X, and R¹⁴ is expressed in oxygen atom or -COO- or -OCO-, and n shows three or more integers.

[Formula 3]

— 般 式 4



(Among a formula, R¹⁵ and R¹⁶ may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, an alkyl group, an alkyl halide radical, or an aryl group.)

[Claim 2] (a) Structural unit [which is expressed with the structural unit expressed with the (b) above-mentioned general formula 2 20-70 mol% of structural units expressed with the above-mentioned general formula 1, and/or the above-mentioned general formula 3] 0.5 - 15-mol %, (c) Structural unit [which is expressed with the above-mentioned general formula 4 originating in an azo content polysiloxane

compound] 0.1 - 20-mol %, The fluorine system polymer whose fluorine content it becomes a list from structural unit [originating in (d) copolymeric monomer] 10 - 70-mol %, and is 30 % of the weight or more and whose number average molecular weight by polystyrene conversion is 5,000 or more.

[Claim 3] (A) A fluorine system polymer according to claim 1 or 2, the polyfunctional (meta) acrylate compound which contains two or more acryloyl (meta) radicals in (B)1 molecule, and the hardenability resin constituent characterized by containing (C) radiation polymerization initiator.

[Claim 4] The antireflection film characterized by consisting of a hardened material of a hardenability resin constituent according to claim 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a fluorine system polymer, a hardenability resin constituent, and an antireflection film, in more detail, the refractive index of this invention is low, it is excellent in an acid-resisting property, can form the good hardening film of abrasion-proof nature and antifouling property, and relates to the antireflection film which consists of a hardened material of the fluorine system polymer which constitutes the hardenability resin constituent excellent in especially coating nature, and the hardenability resin constituent concerned, and the hardenability resin constituent concerned.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, covering the antireflection film which consists of low refractive-index ingredients to the substrate of the display concerned is performed as a means for raising the visibility of various kinds of displays. As an approach of forming an antireflection film here, the approach of forming the thin film of a fluorine compound with vacuum deposition is learned, for example.

[0003] Moreover, a fluorine system polymer with a low refractive index is dissolved in an organic solvent as an approach of forming an antireflection film also to a large-sized display at low cost, a liquefied constituent is prepared, and the approach of forming an antireflection film is proposed by applying this on the surface of a substrate (refer to JP,64-1527,A and JP,6-115023,A).

[0004] furthermore, as a resin constituent which can form continuously the hardening film which this invention persons were excellent in transparency, and could demonstrate the good acid-resisting effectiveness with the low refractive index, and was further excellent in abrasion-proof nature and antifouling property It has a polysiloxane segment in a principal chain, and a fluorine content is 30 % of the weight or more. The olefin system polymer whose number average molecular weight by polystyrene conversion is 5,000 or more, It has proposed about the polyfunctional (meta) acrylate compound which contains two or more acryloyl (meta) radicals in 1 molecule, and the resin constituent of the radiation-curing mold containing a radiation polymerization initiator (refer to JP,2000-17028,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, including the resin constituent of a radiation-curing mold given in the above-mentioned official report, the conventional fluorine system polymer constituent is inferior to the wettability to a substrate, and the problem that the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI is generated is in the hardening film formed.

[0006] In order to solve such a problem, improving the coating nature of a constituent is also considered by reducing the fluorine content in a fluorine system polymer, or reducing the content rate of the polysiloxane segment in the principal chain of said olefin system polymer.

[0007] However, if the fluorine content in a fluorine system polymer is reduced, the refractive index of the hardening film formed rises and an expected optical property (the acid-resisting effectiveness) cannot be demonstrated. Moreover, if the content rate of the polysiloxane segment in the principal chain of said olefin system polymer is reduced, the good hardening film of abrasion-proof nature (film reinforcement) and antifouling property cannot be formed.

[0008] This invention is made based on the above situations. The 1st object of this invention has a low refractive index, is excellent in an optical property (the acid-resisting effectiveness), can form continuously the good hardening film of abrasion-proof nature and antifouling property, is excellent in especially coating nature, and is to offer the resin constituent of the radiation-curing mold which does not make the hardening film formed generate the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI. The 2nd object of this invention is to offer the fluorine system polymer which can give the coating nature excellent in the

hardenability resin constituent. The 3rd object of this invention is to offer the antireflection film which whose refractive index is low, excels [refractive index] in an optical property (the acid-resisting effectiveness), it consists of good hardening film of abrasion-proof nature and antifouling property, and moreover does not have the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI.

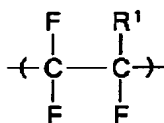
[0009]

[Means for Solving the Problem] It consists of the structural unit expressed with the structural unit expressed with the (a) following general formula 1, the structural unit expressed with the (b) following general formula 2, and/or the following general formula 3, a structural unit expressed with the following general formula 4 originating in (c) azo content polysiloxane compound, and a structural unit which originates in (d) copolymeric monomer at a list, a fluorine content is 30 % of the weight or more, and the fluorine system polymer of this invention is characterized by the number average molecular weight by polystyrene conversion being 5,000 or more.

[0010]

[Formula 4]

— 般 式 1

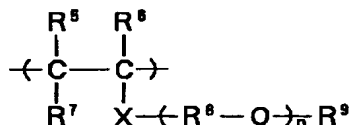


[0011] R1 among [type A hydrogen atom, a halogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-6, The alkyl halide radical of carbon numbers 1-6, and -OR2 (R2 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6.) The radical expressed or -OR3 OR4 (R3 shows an alkylene group or a halogenation alkylene group, and R4 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the alkyl halide radical of carbon numbers 1-6.) the radical expressed is shown.]

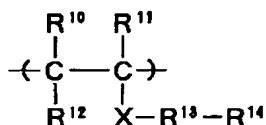
[0012]

[Formula 5]

— 般 式 2



— 般 式 3



[0013] the inside of a formula, R5, R6, R7, and R10, R11 and R12 -- a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6 -- R8 A carbon number is the alkylene group of 2-6, and R9. A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-30, or a carbon number shows the radical as which the aryl group which may have the substituent, and R13 are expressed with the chain-like alkylene group of 6-30 for a hydrogen atom or a hydroxyl group, and X, and R14 is expressed in oxygen atom or -COO- or -OCO-, and n shows three or more integers.

[0014]

[Formula 6]

— 般 式 4



[0015] (Among a formula, R15 and R16 may be the same, or may differ from each other, and show a hydrogen atom, an alkyl group, an alkyl halide radical, or an aryl group.)

[0016] Structural unit [as which the fluorine system polymer of this invention is expressed in the (a) above-mentioned general formula 1] 20 - 70-mol %, (b) Structural unit [which is expressed with the structural unit expressed with the above-mentioned general formula 2, and/or the above-mentioned general formula 3] 0.5 - 15-mol %, (c) Structural unit [which is expressed with the above-mentioned general formula 4 originating in an azo content polysiloxane compound] 0.1 - 20-mol %, It becomes a list from structural unit [originating in (d) copolymeric monomer] 10 - 70-mol %, a fluorine content is 30 % of the weight or more, and it is characterized by the number average molecular weight by polystyrene conversion being 5,000 or

more.

[0017] The hardenability resin constituent of this invention is characterized by containing the fluorine system polymer (henceforth "(A) component") of (A) this invention, the polyfunctional (meta) acrylate compound (henceforth "(B) component") which contains two or more acryloyl (meta) radicals in (B)1 molecule, and (C) radiation polymerization initiator (henceforth "(C) component"). The antireflection film of this invention is characterized by consisting of a hardened material of the hardenability resin constituent of this invention.

[0018]

[Embodiment of the Invention] In the hardenability resin constituent of <fluorine system polymer> this invention, the (A) component which consists of a fluorine system polymer of this invention contains as an indispensable component. The structural unit as which the fluorine system polymer of this invention is expressed in the (a) above-mentioned general formula 1 (henceforth "a structural unit (a)"), (b) Structural unit expressed with the above-mentioned general formula 2 (it is called below "a structural unit (b1)"). And/or, the structural unit expressed with the above-mentioned general formula 3 (it is called below "a structural unit (b2)"). The structural unit expressed with the above-mentioned general formula 4 originating in (c) azo content polysiloxane compound (it is called below "a structural unit (c)"). The structural unit which originates in (d) copolymeric monomer at a list (it is called below "a structural unit (d)"). from -- it becomes, and a fluorine content is 30 % of the weight or more, and it has the description at the point that the number average molecular weight by polystyrene conversion is 5,000 or more.

[0019] The fluorine content olefin compound with which the fluorine system polymer of this invention constitutes a structural unit (a) (henceforth "(a) component"), The monomer which constitutes a structural unit (b1) (it is called "a component (b1)" below.) And/or, the monomer which constitutes a structural unit (b2) (it is called "a component (b2)" below.) The azo content polysiloxane compound which constitutes a structural unit (c) (it is called "(c) component" below.) The copolymeric monomer which constitutes a structural unit (d) (it is called "(d) component" below.) It can obtain by making it react. The "copolymeric monomer" which is the (d) component means the above-mentioned (a) component, a component (b1) and/or (b2) a component, and a copolymerizable monomer here.

[0020] As a (a) component used in order to obtain the fluorine system polymer of <(a) Component> this invention The compound which has the partial saturation double bond of at least one polymerization nature and at least one fluorine atom can be mentioned. As the example For example, (1) tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, 3, 3, and 3-trifluoro propylene, Fluoro olefins [, such as chlorotrifluoroethylene,]; (2) Perfluoro (alkyl vinyl ether); (4) perfluoro, such as alkyl perfluoro vinyl ether or alkoxy alkyl perfluoro vinyl ether; (3) perfluoro (propyl vinyl ether) (Propoxy propyl vinyl ether) etc. -- perfluoro (alkoxy alkyl vinyl ether); -- others can be mentioned. These compounds are independent or can use two or more sorts together. Among more than, especially, fluoro olefins, perfluoro (alkyl vinyl ether), or perfluoro (alkoxy alkyl vinyl ether) is desirable, and it can also use it combining these. It is desirable to specifically use one sort chosen from among hexafluoropropylene, perfluoro propyl vinyl ether, or perfluoro propoxy propyl vinyl ether or two sorts or more.

[0021] (a) The resin constituent (hardenability resin constituent of this invention) which contains the fluorine system polymer obtained by introducing a structural unit (a) using a component as a (A) component, and its hardened material become what whose refractive index was low and was excellent in the optical property (the acid-resisting effectiveness).

[0022] in the fluorine system polymer of this invention, the rate of a structural unit (a) is usually made into 20 - 70-mol % -- having -- desirable -- 30 - 60-mol % -- it may be 45 - 55-mol % more preferably. The fluorine content in the fluorine system copolymer with which the rate of a structural unit (a) is obtained less than [20 mol %] becomes [too little], and the hardened material of the resin constituent containing this cannot become what has a refractive index low enough easily. On the other hand, if the rate of a structural unit (a) exceeds 70-mol %, while the solubility to the organic solvent of the fluorine system polymer obtained will fall remarkably, the hardened material of the resin constituent obtained becomes what has small transparency and the adhesion to a base material.

[0023] As an example of the component (b1) used in order to obtain the fluorine system polymer of <(b1) component> this invention (1) Methoxy triethylene glycol vinyl ether, triethylene glycol (monochrome) vinyl ether, Polyalkylene glycol vinyl ether, such as ethoxy polyethylene-glycol vinyl ether; (2) polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Polyalkylene glycol (meta) acrylate, such as methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, nonyl phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, and polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, can be mentioned. Polyalkylene glycol vinyl ether is

desirable and especially methoxy triethylene glycol vinyl ether is [among these] desirable.

[0024] In the above-mentioned general formula 2 showing the structural unit (b1) introduced by the component (b1) R5, R6, and R7 A hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6, R8 a carbon number -- 2-6 -- desirable -- the alkylene group of 2-3, and R9 A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-30 or the aryl group that may have the substituent, and X show the radical expressed with oxygen atom or -COO- or -OCO-. n shows the integer of 3-50 preferably three or more.

[0025] Since the polyoxyalkylene group [(R8 O) n] which constitutes a structural unit (b1) here serves as a comparatively long chain, the fluorine system polymer which has the structural unit (b1) concerned becomes what has high compatibility with a polyfunctional (meta) acrylate compound.

[0026] Therefore, the fluorine system polymer obtained by introducing a structural unit (b1) using a component (b1) is contained as a (A) component. In the resin constituent (hardenability resin constituent of this invention) contained as a (B) component, a polyfunctional (meta) acrylate compound The coating nature which originated and was excellent in the compatibility of both components being high is discovered, and according to the resin constituent concerned, the hardening film (antireflection film) without the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI can be formed.

[0027] As an example of the component (b2) used in order to obtain the fluorine system polymer of <(b2) component> this invention (1) n-hexyl vinyl ether, n-octyl vinyl ether, Alkyl vinyl ether;(2) nonane diol (monochrome) vinyl ether, such as n-dodecyl vinyl ether, lauryl vinyl ether, and cetyl vinyl ether, Hydroxyalkyl vinyl ether, such as hexandiol (monochrome) vinyl ether;(3) hexyl (meta) acrylate, Octyl (meta) acrylate, iso octyl (meta) acrylate, Nonyl (meta) acrylate, DESHIRU (meta) acrylate, n-dodecyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate;(4) hexandiol monochrome (meta) acrylate, such as lauryl (meta) acrylate and stearyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as nonane diol monochrome (meta) acrylate;(5) caprylic-acid vinyl, Carboxylic-acid vinyl ester, such as capric-acid vinyl, lauric-acid vinyl, myristic-acid vinyl, palmitic-acid vinyl, and stearin acid vinyl, can be mentioned. Carboxylic-acid vinyl ester;n-dodecyl vinyl ether, such as hydroxyalkyl (meta) acrylate; caprylic-acid vinyl, such as hydroxyalkyl vinyl ether; hexandiol monochrome (meta) acrylate, such as nonane diol (monochrome) vinyl ether and hexandiol (monochrome) vinyl ether, and nonane diol monochrome (meta) acrylate, capric-acid vinyl, lauric-acid vinyl, myristic-acid vinyl, and palmitic-acid vinyl, is [among these] desirable.

[0028] (b2) In the above-mentioned general formula 3 showing the structural unit (b2) introduced by the component, as for R13, as for R10, R11, and R12, a carbon number shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-6, and a hydrogen atom or a hydroxyl group, and X show 6-30, and the radical as which the chain-like alkylene group of 8-20 and R14 are expressed in oxygen atom or -COO- or -OCO- preferably.

[0029] Since the chain-like alkylene groups (R13) which constitute a structural unit (b2) here are carbon numbers 6-30 and a comparatively long chain, the fluorine system polymer which has the structural unit (b2) concerned becomes what has high compatibility with a polyfunctional (meta) acrylate compound.

[0030] Therefore, the fluorine system polymer obtained by introducing a structural unit (b2) using a component (b2) is contained as a (A) component. In the resin constituent (hardenability resin constituent of this invention) contained as a (B) component, a polyfunctional (meta) acrylate compound The coating nature which originated and was excellent in the compatibility of both components being high is discovered, and according to the resin constituent concerned, the hardening film (antireflection film) without the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI can be formed.

[0031] In the fluorine system polymer of this invention, the sum total rate of a structural unit (b1) and a structural unit (b2) is usually made into 0.5-15-mol %, and is made into 3-6-mol % preferably [it is desirable and] to 1-10-mol % and a pan. The compatibility of the fluorine system copolymer and the (B) component from which the sum total rate of a structural unit (b1) and a structural unit (b2) is obtained less than [0.5 mol %] is low, the coating nature of the resin constituent obtained cannot fully be raised, and the object of this invention cannot fully be attained. On the other hand, since the refractive index of the fluorine system polymer obtained will rise while the yield by the polymerization reaction falls if this sum total rate exceeds 15-mol %, the optical property of the hardened material of the resin constituent obtained falls. Thus, even if the sum total rate of a structural unit (b1) and a structural unit (b2) is as low as 0.5-15-mol %, it is a surprising thing that the improvement effectiveness of the coating nature of a resin constituent can fully be attained.

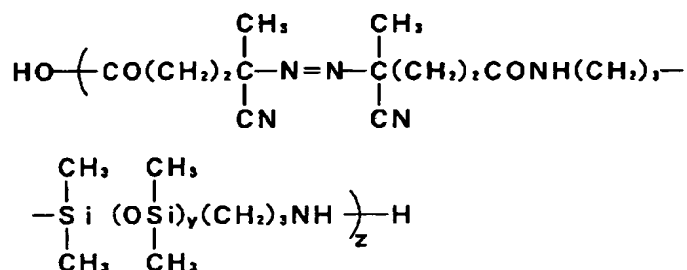
[0032] ***** the azo content polysiloxane compound which is the (c) component used in order to obtain the fluorine system polymer of <(c) component> this invention is indicated to be by -N=N- while containing easy azo, it is the compound which has the structural unit (c) introduced into the principal chain of the

fluorine system polymer concerned, and (the polysiloxane segment expressed with the above-mentioned general formula 4), for example, it can manufacture by the approach indicated by JP,6-93100,A. (c) As an example of a component, the compound expressed with the following general formula 5 can be mentioned.

[0033]

[Formula 7]

— 般 式 5



(It is $y=10-500$ and $z=1-50$ among a formula.)

[0034] (c) As a commercial item of the compound which can be used as a component, "VPS-0501", "VPS-1001" (above, Wako Pure Chem industrial company make), etc. can be mentioned, for example.

[0035] (c) By introducing a structural unit (c) into a principal chain using a component, sliding nature is discovered by the front face and, as for the hardening film (antireflection film) formed with the resin constituent (hardenability resin constituent of this invention) which contains the fluorine system polymer obtained as a (A) component, abrasion-proof nature is improved substantially. moreover, since hydrophobing of the front face of the hardening film concerned is carried out, antifouling property is also boiled markedly and improves.

[0036] In the fluorine system polymer of this invention, the rate of a structural unit (c) and a (the polysiloxane segment expressed with the above-mentioned general formula 4) is usually made into 0.1 - 20-mol %, and is made into 0.1 - ten-mol % preferably [it is desirable and] to 0.1 - 15-mol % and a pan. When the rate of a structural unit (c) exceeds 20-mol %, HAJIKI etc. occurs at the time of spreading of the resin constituent which becomes a thing inferior to transparency and contains the fluorine system polymer concerned, and the fluorine system polymer obtained cannot fully attain the object of this invention.

[0037] As an example of the (d) component which is the copolymeric monomer used in order to obtain the fluorine system polymer of <(d) Component> this invention (1) The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, Isopropyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, Alkyl vinyl ether or cycloalkyl vinyl ether; (2) vinyl acetate, such as tert-butyl vinyl ether, n-pentyl vinyl ether, and cyclohexyl vinyl ether, Propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, caproic-acid vinyl, Carboxylic-acid vinyl ester; (3) ethylene, such as a benzoic acid, a propylene, Alpha olefin; (4) styrene, such as isobutene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, Diisopropenylbenzene, o-chloro styrene, m-chloro styrene, p-chloro styrene, 1, and 1-diphenylethylene, p-methoxy styrene, N and N-dimethyl-p-amino styrene, N, and N-diethyl-p-amino styrene, Vinyl aromatic compound; (5) (meta) acrylic acids, such as vinylpyridine and a vinyl imidazole, A crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, Carboxyl group content compound [, such as an itaconic acid,]; (6) Alkyl Acrylate; (Meta) (7) Hydroxyalkyl Acrylate; (Meta) (8) Phenoxy alkyl (Meta) acrylate; -- (9) alkoxy alkyl (meta) acrylate; -- (10) cycloalkyl (meta) acrylate; -- the reactant emulsifiers;(12) benzyl (meta) acrylate which consists of a compound shown by the (11) following general formula 6 -- Tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, the following -- a general formula -- seven -- or -- the following -- a general formula -- eight -- being shown -- having -- a compound -- etc. -- acrylate (meta) -- a kind --; -- (-- 13 --) (meta) -- acrylamide -- a kind --; -- (-- 14 --) -- unsaturated carboxylic acid -- ester -- a kind --; -- (-- 15 --) -- unsaturated nitrile -- a kind --; -- (-- 16 --) -- two - hydroxyethyl -- vinyl ether -- hydroxyl-group content vinyl ether [, such as 2-hydroxypropyl vinyl ether,]; -- hydroxyl-group content allyl compound ether [, such as the (17) 2-hydroxyethyl allyl compound ether]; -- a (18) N-vinyl-2-pyrrolidone -- The monomer containing N-vinyl lactams; (19) epoxy groups, such as an N-vinyl-2-caprolactam, an isocyanate radical, and various kinds of other functional groups; others can be mentioned. These compounds are independent or can use two or more sorts together.

[0038] From the point which makes high yield in the polymerization reaction for obtaining the fluorine system polymer of this invention among the above-mentioned monomer compounds, alkyl vinyl ether, cycloalkyl vinyl ether, or carboxylic-acid vinyl ester is used suitably. Moreover, it is desirable to use low-

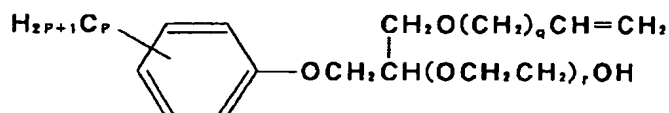
molecular-weight monomers, such as the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, and vinyl pivalate, from the point which makes high the fluorine content by which copolymerization is carried out into the fluorine system polymer of this invention.

[0039] Furthermore, in order to make high the degree of hardness of the hardening film of the resin constituent obtained and to make a refractive index low, it is effective to use alicyclic monomers, such as letter monomers of branching, such as isopropyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, and vinyl pivalate, and cyclohexyl vinyl ether. Furthermore, from the point which gives good spreading nature and leveling nature to the resin constituent obtained, N-vinyl lactams, such as an N-vinyl-2-pyrrolidone, are used suitably.

[0040]

[Formula 8]

— 般 式 6

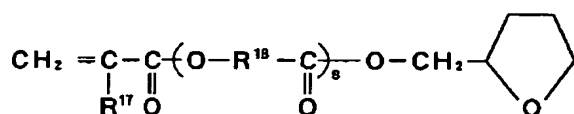


(Among a formula, p, q, and r show a repeat unit, and it is desirable that it is p=1-20, q=0-4, and r=3-50.)

[0041]

[Formula 9]

— 般 式 7

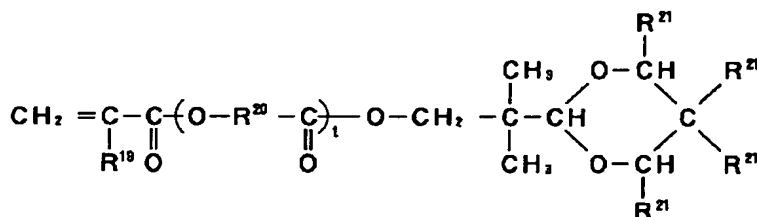


(R17 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R18 shows the alkylene group of carbon numbers 2-8.) s is the integer of 1-8.

[0042]

[Formula 10]

— 般 式 8



(R19 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, R20 shows the alkylene group of carbon numbers 2-8, and R21 shows a hydrogen atom or a methyl group.) t is the integer of 1-8.

[0043] As a commercial item of reactant emulsifiers which consists of a compound shown by the above-mentioned general formula 6, "ADEKA rear soap NE-5", "ADEKA rear soap NE-10", "ADEKA rear soap NE-20", "ADEKA rear soap NE-30", "ADEKA rear soap NE-40" (above, Asahi Denka Kogyo K.K. make), etc. can be mentioned, for example.

[0044] (d) By introducing a structural unit (d) using a component, the hardening film (antireflection film) formed with the resin constituent (hardenability resin constituent of this invention) which the fluorine system polymer obtained becomes the thing excellent in the solubility to an organic solvent, and contains the fluorine system polymer concerned as a (A) component becomes what has the high adhesion over a substrate.

[0045] in the fluorine system polymer of this invention, the rate of a structural unit (d) is usually made into 10 - 70-mol % -- having -- desirable -- 30 - 60-mol % -- it may be 40 - 50-mol % more preferably. If the rate of a structural unit (d) exceeds 70-mol %, since the refractive index of the fluorine system polymer obtained will rise, the optical property of the hardened material of the resin constituent obtained falls.

[0046] Although itself is a heat radical generating agent and the azo content polysiloxane compound which is a <radical initiator (c)> component has the operation as a polymerization initiator in the polymerization

reaction for obtaining the fluorine system polymer of this invention, it can also use other radical initiators together.

[0047] (c) As a radical polymerization initiator which can be used together with a component, diacyl peroxide, ketone peroxides, hydroperoxide, dialkyl peroxide, peroxy ester, azo system compounds, persulfate, and iodine content fluorine compound; others can be mentioned, for example. An iodine content fluorine compound is independent, or can be used together with the above-mentioned organic peroxide, an azo system compound, or persulfate. Also in the radical polymerization initiator which can be used together with these (c) components, especially JIRAU roil peroxide is used preferably.

[0048] The fluorine content of the fluorine system polymer of <fluorine content of fluorine system polymer> this invention is made into 30 % of the weight or more, and is more preferably made into 40 - 60 % of the weight 30 to 70% of the weight. Thereby, the resin constituent (hardenability resin constituent of this invention) which contains the fluorine system polymer concerned as a (A) component, and its hardened material become what whose refractive index was low and was excellent in the optical property (the acid-resisting effectiveness). A "fluorine content" is the value measured by the alizarin complex method. [in / here / the fluorine system polymer of this invention]

[0049] number average molecular weight by polystyrene conversion of the fluorine system polymer of <number average molecular weight of fluorine system polymer> this invention is made or more into 5,000 -- having -- desirable -- 10,000-500,000 -- it is more preferably referred to as 20,000-100,000. Thereby, the resin constituent which contains the fluorine system polymer concerned as a (A) component maintains viscosity suitable at the time of coating, can obtain a good paint film front face by this, and, moreover, becomes the thing excellent also in the solubility to an organic solvent. "Number average molecular weight" is the value measured by GPC (gel permeation chromatography) which used the tetrahydrofuran as the expansion solvent. [in / here / the fluorine system polymer of this invention]

[0050] Either the emulsion-polymerization method using a radical polymerization initiator as a polymerization format for manufacturing the fluorine system polymer of <manufacturing method of fluorine system polymer> this invention, a suspension-polymerization method a bulk-polymerization method or a solution polymerization method can be used, and a thing proper from actuation of a batch process, half-continuous system, or continuous system etc. also as polymerization actuation can be chosen.

[0051] As for the polymerization reaction for obtaining the fluorine system polymer of this invention, it is desirable to carry out by the solvent system which used the solvent. as a desirable organic solvent, aromatic hydrocarbon; others, such as amides; (5) toluene, such as cyclic ether; (4) N.N-dimethylformamide, such as ketones; (3) tetrahydrofurans, such as ester; (2) acetones, such as (1) ethyl acetate, butyl acetate, isopropyl acetate, isobutyl acetate, and cellosolve acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, and dioxane, and N,N-dimethylacetamide, and a xylene, can be mentioned here, for example. Furthermore, the mixed activity of alcohols and the aliphatic hydrocarbon can also be carried out if needed. From the soluble point of each component, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, etc. are used preferably especially.

[0052] Although the fluorine system polymer of this invention obtained as mentioned above can use the reaction solution obtained by the polymerization reaction as a hardenability resin constituent as it is, it is also free to perform proper after treatment to a polymerization reaction solution. General reprecipitation processing represented by the purification approach of dropping a polymerization reaction solution to the insolubilization solvent of the fluorine system polymer concerned which consists of alcohol etc. as this after treatment, for example, and making the fluorine system polymer concerned solidifying can be performed, and the solution of the fluorine system polymer of this invention can be prepared by subsequently dissolving the solid copolymer obtained in a solvent. Moreover, what removed the residual monomer from the polymerization reaction solution can also be used as a solution of the fluorine system polymer of this invention as it is.

[0053] The fluorine system polymer of <denatured fluorine system polymer> this invention may be a copolymer (henceforth a "cross-linking functional-group content copolymer") which denaturalized by introducing a cross-linking functional group, or may be a copolymer (henceforth a "photopolymerization nature machine content copolymer") which denaturalized by introducing a photopolymerization nature machine.

[0054] (1) Cross-linking functional-group content copolymer : a cross-linking functional-group content copolymer can be obtained from using the copolymeric monomer containing a cross-linking functional group as the aforementioned (d) component. As a cross-linking functional group, a hydroxyl group, a carboxyl group, the anhydride radical of dicarboxylic acid, an epoxy group, the amino group, a hydrolysis

nature silyl radical, a silanol group, an isocyanate radical, a thiol group, etc. can be mentioned here, for example.

[0055] A cross-linking functional-group content polymer is used as a (A) component, and since the structure of cross linkage can be introduced into the hardening coat formed with the resin constituent concerned by adding the cross-linking compound mentioned later and preparing the resin constituent of this invention, the hardening coat concerned has a high degree of hardness, and becomes that in which solvent resistance, chemical resistance, etc. were further excellent.

[0056] (2) Photopolymerization nature machine content copolymer : a photopolymerization nature machine content copolymer can be obtained by making the compound containing the cross-linking functional group, the radical in which a reaction is possible, and a photopolymerization nature machine react to said cross-linking functional-group content copolymer, and introducing a photopolymerization nature machine into a copolymer. As a photopolymerization nature machine, here, for example (meta) An acryloyl radical, an alkenyl radical, A cinnamoyl radical, the Singh Nami Liden acetyl group, a benzal acetophenone radical, A styryl pyridine radical, alpha-phenyl maleimide radical, a phenyl azide radical, A sulfonyl azide radical, a carbonyl azide radical, a diazo group, o-quinone diazide radical, A furil acryloyl radical, a coumarin radical, a pyrone radical, an anthracene radical, a benzophenone radical, A stilbene radical, a dithio carbamate radical, a xanthate radical, 1 and 2, 3-thiadiazole radical, a cyclopropene radical, an aza-dioxa bicyclo radical, etc. can be mentioned, and these may be not only one sort but two sorts or more. An acryloyl (meta) radical and a cinnamoyl radical are acryloyl (meta) radicals desirable especially preferably among these.

[0057] As a concrete approach for preparing a photopolymerization nature machine content copolymer, although the following approach can be mentioned, it is not limited to these.

(1) How to make acrylic-acid (meta) chloride react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain a hydroxyl group, and esterify.

(2) How to make the acrylic ester (meta) containing an isocyanate radical react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain a hydroxyl group, and urethane-ize.

(3) How to make an acrylic acid (meta) react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain an epoxy group, and esterify.

(4) How to make the content (meta) acrylic ester containing an epoxy group react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain a carboxyl group, and esterify.

[0058] According to the resin constituent of this invention obtained as a (A) component using a photopolymerization nature machine content polymer The result from which the photopolymerization reaction of the (A) component occurs with the photopolymerization reaction of a reactant diluent by irradiating a radiation at the paint film obtained from this resin constituent, The hardening coat formed becomes that into which the structure of cross linkage was introduced, and the hardening coat concerned has a high degree of hardness, and becomes that in which solvent resistance, chemical resistance, etc. were further excellent.

[0059] The resin constituent of <hardenability resin constituent> this invention contains the (A) component which consists of a fluorine system polymer of this invention, the (B) component which consists of a polyfunctional (meta) acrylate compound, and the (C) component which consists of a radiation polymerization initiator.

[0060] When the total quantity of a constituent is made into 100 % of the weight as a content rate of the (A) component in the resin constituent of this invention from a viewpoint which maintains moderately the optical property of a hardened material, the spreading nature (coating nature) of a constituent, and the abrasion-proof nature of the hardening film (henceforth "the bottom of a specific condition"), to be 10 - 80 % of the weight is made into 30 - 60 % of the weight desirable still more preferably. Moreover, when using together the fluorine polymer [polymers other than the fluorine system polymer of this invention which is a polymer containing a fluorine atom and constitutes the (A) component] mentioned later, the loadings of the (A) component can be reduced. In this case, under a specific condition, it is desirable still more desirable that it is 1 - 60 % of the weight, and the content rate of the (A) component which can be set is made into 3 - 40 % of the weight. In this case, it is desirable still more desirable that it is 10 - 80 % of the weight, and the sum total rate of the (A) component and a fluorine polymer is made into 30 - 60 % of the weight.

[0061] The polyfunctional (meta) acrylate compounds which are the (B) components of the resin constituent of <(B) Component> this invention are two or more pieces and a thing contained 3-6 pieces still more preferably 3-10 pieces preferably about an acryloyl (meta) radical in 1 molecule. As an example of such a compound, for example (1) ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate;(2) TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, such as 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, and

neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Ditrithymethylol propane tetrapod (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, The Pori (meta) acrylate of polyhydric alcohol, such as hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate; (3) iso SHIANURETOTORI (meta) acrylate, Tris (2-hydroxyethyl) iso SHIANURETOJI (meta) acrylate, Tris Iso SHIANURETOTORI (2-hydroxyethyl) Pori of isocyanurate, such as acrylate, (Meta) Acrylate; The di(meth)acrylate of the ethyleneoxide adduct of Pori (meta) acrylate; (5) bisphenol A of cycloalkanes, such as (4) tricyclodecane diyl JIMECHIRUJI (meta) acrylate, (Meta) The di(meth)acrylate of the propylene oxide adduct of bisphenol A, The di(meth)acrylate of the alkylene oxide adduct of bisphenol A, The di(meth)acrylate of the ethyleneoxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The di(meth)acrylate of the propylene oxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The di(meth)acrylate of the alkylene oxide adduct of hydrogenation bisphenol A, Acrylate (meta) derivative; (6) 3 of bisphenol A, such as acrylate obtained from bisphenol A diglycidyl ether and an acrylic acid (meta) (meta), 3, 4, 4, 5, 5 and 6, 6-octafluoro OKUTANJI (meta) acrylate, Fluorine-containing (meta) acrylate, such as 3-(2-perfluoro hexyl) ethoxy -1, 2-JI (meta) acryloyl propane, the N-n-propyl - N-2, and 3-JI (meta) acryloyl propyl perfluoro octyl sulfonamide, can be mentioned. These are independent or can be used combining two or more sorts. Dipentaerythritol hexaacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, and especially trimethylolpropane triacrylate are [among these] desirable.

[0062] Under a specific condition, it is desirable still more desirable that it is 10 - 70 % of the weight, and the content rate of the (B) component in the resin constituent of this invention is made into 20 - 60 % of the weight. (B) If the degree of hardness or abrasion-proof nature of a hardened material of a resin constituent which are obtained are not enough and this content rate exceeds 70 % of the weight when the content rate of a component is less than 10 % of the weight, the refractive index of the hardened material of the resin constituent obtained will become high, and the acid-resisting effectiveness will serve as imperfection.

[0063] As an example of the radiation polymerization initiator which is the (C) component of the resin constituent of <(C) Component> this invention For example, a 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, xanthone and full -- me -- non, a benzaldehyde, a fluorene, and anthraquinone -- A triphenylamine, a carbazole, 3-methylacetophenone, 4-chlorobenzo phenon, A - dimethoxy benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-diamino benzophenone, A Michler's ketone, the benzoin propyl ether, benzoin ethyl ether, Benzyl dimethyl ketal, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, a thioxan ton, A diethyl thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-MORIHORINO-propane-1-ON, 2, 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide, 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl) butane-1-ON, 1-[4-(2-hydroxy ethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-ON, etc. can be mentioned. these compounds are independent -- it is -- two or more sorts can be used together. 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-MORIHORINO-propane-1-ON, a diethyl thioxan ton, etc. are desirable especially among these compounds.

[0064] (C) Although the resin constituent obtained when a component contains becomes what has sufficient hardenability, since it also becomes the cause of embrittling the hardened material of superfluous combination of the (C) component not being economical, and the resin constituent obtained, under a specific condition, it is desirable still more desirable that it is 0.1 - 20 % of the weight, and the content rate of the (C) component is made into 0.2 - 10 % of the weight.

[0065] The hardenability resin constituent of <(D) Component> this invention is the object which raises the property of a hardened material further, and can blend with the above-mentioned (A) component, the (B) component, and the (C) component the (D) component which consists of a compound which has one partial saturation radical in a molecule. (D) As a component, the polymerization nature monomer of the compound and the (B) component containing one acryloyl (meta) radical, and copolymerizable others can be mentioned into 1 molecule.

[0066] (D) The (a) component used as an example of a component in order to obtain the fluorine system polymer of this invention, The compound illustrated as a component, a component (b2), and a (d) component, (b1) Heptadeca fluoro DESHIRU (meta) acrylate, 2 and 2, 2-trifluoroethyl (meta) acrylate, 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl (meta) acrylate, 2-(perfluoro butyl) ethyl (meta) acrylate, 2-(perfluoro hexyl) ethyl (meta) acrylate, Fluorine content (meta) acrylic ester, such as 2-(perfluoro octyl) ethyl (meta) acrylate and 2-(perfluoro DESHIRU) ethyl (meta) acrylate, can be mentioned. These copolymeric monomers are independent or can be used combining two or more sorts.

[0067] furthermore, the fluorine content (meta) acrylate from a viewpoint which maintains the refractive index of a hardened material low and raises antifouling property -- moreover, while raising the compatibility

of the whole constituent, especially the thing for which N-vinyl lactams are used from a viewpoint which heightens the adhesion force to the base material of the hardening film is desirable.

[0068] (D) A component is preferably blended zero to 30% of the weight under a specific condition at a rate used as 0 - 20 % of the weight. When this rate is superfluous, there is an inclination for the degree of hardness of the hardening film to become low. Moreover, as for the rate of the total quantity of the (B) component and the (D) component, it is desirable under a specific condition to consider as 10 - 80 % of the weight.

[0069] The hardenability resin constituent of this invention can be obtained by making the (A) component, the (B) component, and the (C) component equalize by stirring etc. under an organic solvent. Such mixture can also be used for the hardenability resin constituent of this invention as they are, and the above-mentioned (D) component and various kinds of additives can also be blended and used for it if needed.

[0070] In order to reduce the refractive index of the hardening film further in the hardenability resin constituent of <fluorine polymer> this invention and to raise the adhesion over the base material of the hardening film concerned to it, it is desirable to add the polymer (only henceforth a "fluorine polymer") containing fluorine atoms other than the fluorine system polymer of this invention. A fluorine polymer can obtain the same fluorine content olefin compound as the (a) component used in order to obtain the fluorine system polymer of this invention carrying out a polymerization independently to the bottom of existence of a radical polymerization initiator, or by carrying out copolymerization with the same compound as what is used as a component (b1), a component (b2), and a (d) component if needed.

[0071] As an example of a desirable concrete presentation, the following can be mentioned especially.

(1) Vinylidene fluoride / tetrafluoroethylene / hexafluoro ethylene (2) fluoro olefin / alkyl vinyl ether (3) fluoro olefin / perfluoro (alkyl vinyl ether) / alkyl vinyl ether (4) A fluoro olefin / perfluoro Vinyl ether / alkyl vinyl ether (5) fluoro olefin / (perfluoroalkyl) vinyl ether / A (Alkoxy alkyl) A RUKIRU vinyl ether (6) fluoro olefin / (perfluoro alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether [0072] The example of the above (1) has high compatibility with the (B) component or a solvent, abrasion-proof nature is especially desirable at a good point, and the example of above-mentioned (2) - (6) is desirable at the point that introduce various functional groups into a polymer and properties, such as adhesion over a base material, are improved. "KYNAR ADS" (Elf Atochem make) can be mentioned as a commercial item of the compound which can be used as the above (1).

[0073] In the hardenability resin constituent of <various additive> this invention, various kinds of additives, such as stabilizing agents, such as coloring agents, such as a pigment or a color, an antioxidant, and an ultraviolet ray absorbent, a cross-linking compound, a heat acid generator, a photo-oxide generating agent, a surfactant, a solvent, and polymerization inhibitor, can be contained for the purpose of the photosensitive grant and others to the improvement of the spreading nature of the hardenability resin constituent concerned, and the physical properties of thin film after hardening, and a paint film. It is desirable to add a cross-linking compound for the purpose of an improvement of the degree of hardness of the hardening film formed especially and endurance. It is desirable to choose what transparency after hardening of the hardenability resin constituent of this invention is not reduced, and is dissolved in the solution at homogeneity in these activities.

[0074] A well-known thing can be used as a coloring agent which can be blended with the hardenability resin constituent of <coloring agent, such as pigment or color,> this invention.

[0075] A well-known thing can be used as the antioxidant which can be blended with the hardenability resin constituent of <stabilizing agent, such as antioxidant and ultraviolet ray absorbent,> this invention, and an ultraviolet ray absorbent.

[0076] To the hardenability resin constituent of <cross-linking compound> this invention, the degree of hardness of the hardening film formed from the constituent concerned is also improvable by blending other cross-linking compounds if needed. As an example of a cross-linking compound, hydroxyl group-containing compound, such as various amino compounds, and pentaerythritol, polyphenol, a glycol, and others can be mentioned, for example.

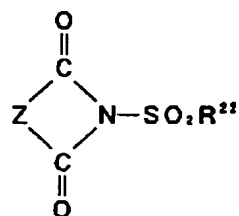
[0077] When heating and promoting bridge formation of a paint film further after the heat acid generator which can be blended with the hardenability resin constituent of <heat acid generator> this invention hardens the paint film of the hardenability resin constituent concerned by UV irradiation, it is the matter which can improve the heating condition to a milder thing. As an example of this heat acid generator, the phosphoric ester of various aliphatic series sulfonic acids, various aromatic carboxylic acid, such as that salt, a benzoic acid, and a phthalic acid, that salt and alkylbenzene sulfonic acid, that ammonium salt, various metal salts and a phosphoric acid, or an organic acid etc. can be mentioned, for example.

[0078] The photo-oxide generating agent which can be blended with the hardenability resin constituent of <photo-oxide generating agent> this invention is matter which makes it possible to promote such crosslinking reaction, when it has a cation sensitivity radical in the hardenability resin constituent concerned. The sulfone imide compounds shown as this photo-oxide generating agent by various onium salt, the sulfone compound, sulfonates, and the following general formula 9, for example, and the diazomethane compounds which are shown by the following general formula 10; others can be mentioned.

[0079]

[Formula 11]

— 般 式 9



(Among a formula, Z shows divalent radicals, such as an alkylene group, an ant rain radical, and an ARUKO xylene radical, and R22 shows univalent radicals, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.)

[0080]

[Formula 12]

— 般 式 10



(Among a formula, R23 and R24 may be mutually the same, or may differ from each other, and show univalent radicals, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.)

[0081] As thermal polymerization inhibitor which can be blended in order to secure the liquid ammonia quality under mothball, a well-known thing can be used for the hardenability resin constituent of <polymerization inhibitor> this invention.

[0082] A surfactant can be blended with the hardenability resin constituent of <surfactant> this invention in order to improve the spreading nature of the hardenability resin constituent concerned further. Although various anion system surfactants, a cation system surfactant, and the Nonion system surfactant can be used, since it shall have the reinforcement excellent in especially the hardening film and shall moreover specifically [can use a thing well-known as this surfactant, and] have a good optical property, it is desirable to use a fluorochemical surfactant.

[0083] The hardenability resin constituent of <solvent> this invention usually contains a solvent as an indispensable component in order to perform coating easily. As a desirable solvent contained in the hardenability resin constituent of this invention, ester, such as ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate, and butyl acetate, can be mentioned. Furthermore, poor solvents, such as the solvent which does not dissolve the fluorine system polymer contained as a (A) component in the solution of the hardenability resin constituent of this invention, for example, water, alcohols, and ether, can be used together in the range in which the fluorine system polymer concerned does not deposit. Thereby, the solution of the hardenability resin constituent concerned may become what has still more desirable coating nature. As such a poor solvent, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, and tert-butyl alcohol can be mentioned. These solvents are independent, or can be combined and used.

[0084] The hardenability resin constituent of <formation approach of paint film> this invention can be applied to various kinds of base materials as the shape of a solution, and when especially a base material is a transparence base material, the outstanding antireflection film is formed. As a transparence base material, various transparence plastic sheets, such as polyester resin besides inorganic glass, polycarbonate resin, acrylic resin, styryl resin, ant rate resin, norbornane resin, and triacetyl cellulose, a film, etc. can be mentioned here, for example. An approach well-known as the method of application can be used, and various kinds of approaches, such as the coating-machine method, a dipping method, and print processes,

can be applied especially. In order to acquire the endurance of the hardening film certainly, it is desirable to perform ultraviolet curing under an inert gas ambient atmosphere.

[0085]

[Example] Hereafter, although an example explains the gestalt of operation of this invention still more concretely, this invention is not restrained at all by these examples, unless the summary is exceeded.

[0086] After nitrogen gas permutes enough the autoclave made from stainless steel with an electromagnetic-mixing machine of 1.5l. of the <example 1 of manufacture> <manufacture of fluorine system polymer> content volume, 600g [of ethyl acetate], and n-dodecyl vinyl ether (DDVE) 32.2g, Ethyl-vinyl-ether (EVE) 76.6g, N-vinyl-2-(pyrrolidone VP) 33.7g, Azo content poly dimethylsiloxane "VPS-1001" (Wako Pure Chem industrial company make) After teaching 11.1g and JIRAU roil peroxide (LPO) 1.9g and cooling to - 50 degrees C with a dry ice-methanol, nitrogen gas removed the air in a system again. Subsequently, hexafluoropropylene (HFP) 273.1g was taught and temperature up was started. The pressures in the event of the temperature in an autoclave amounting to 60 degrees C are 8.1 kgf/cm². It was shown. A reaction is continued under 25-hour stirring at 60 degrees C after that, and pressures are 5.8 kgf/cm². When it fell, water cooling of the autoclave was carried out, and the reaction was stopped. unreacted, after reaching a room temperature -- HFP was made to emit, the autoclave was opened and the polymer solution was obtained. After throwing the obtained polymer solution into the methanol and depositing a polymer, the methanol washed, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the 260g fluorine system copolymer (A1) (fluorine system polymer of this invention) was obtained. The charge, the yield, and the polymerization invert ratio of a monomer for obtaining this fluorine system copolymer (A1) are shown in a table 1.

[0087] It was 62,000 when the number average molecular weight by polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography (GPC) using the 0.5-% of the weight solution which dissolved in the tetrahydrofuran (THF) and prepared this fluorine system copolymer (A1). Furthermore, the fluorine content by the alizarin complex method and the glass transition temperature (Tg) by the differential-thermal-analysis method (DSC) were measured, respectively. Moreover, both NMR analysis of 1 H-NMR and 13 C-NMR and elemental analysis were performed, a part for an inorganic silica was further measured from a fluorine content, a hydroxyl value, and the residual weight after baking at 600 degrees C, and it asked for the rate of each monomer component which constitutes a fluorine system copolymer (A1) from these results. A result is as in a table 2.

[0088] Fluorine system copolymer (A2) (fluorine system polymer of this invention) and copolymer [for a comparison] (B1) - (B3) was prepared like the example 1 except having changed the class and charge of the example 2 of manufacture, and <examples 1-3 of comparison manufacture> each monomer, as shown in a table 1. Each monomer component which constitutes these copolymers reaches comparatively, and physical properties are as in a table 2. In addition, the copolymer (B3) concerning the copolymer (B1) and the example 3 of comparison manufacture concerning the example 1 of comparison manufacture respectively -- a component (b1) -- and (b2) -- a component -- any -- not using it -- a point -- it is -- this invention -- a fluorine -- a system -- a polymer -- [-- (-- A --) -- a component --] -- it is not -- a thing -- it is -- a comparison -- manufacture -- an example -- two -- starting -- a copolymer -- (-- B-2 --) -- (-- c --) -- a component -- not using it -- a point -- it is -- this invention -- a fluorine -- a system -- a polymer -- [-- (-- A - -) -- a component --] -- it is not -- a thing -- it is .

[0089]

[A table 1]

<単量体仕込量>

| | | | 製 造 例 | | 比較製造例 | | | |
|--------------------|------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | |
| | 重合体 | | A 1 | A 2 | B 1 | B 2 | B 3 | |
| 仕 込 量 (g) | (a) | HFP | 273.1 | 173.5 | 289.7 | 273.1 | 180.4 | |
| | | FPVE | | 109.9 | | | 114.2 | |
| | (b2) | DDVE | 32.2 | | | 32.2 | | |
| | (b1) | MTEGVE | | 26.2 | | | | |
| | (c) | VPS- 1001 | 11.1 | 3.7 | 11.1 | | 3.7 | |
| | | (d) | EVE | 76.6 | 89.4 | 92.8 | 76.6 | 92.9 |
| | | | VP | 33.7 | | 35.7 | 33.7 | |
| | HEVE | | | | | | 12.6 | |
| | 熱重合 開始剤 | LPO | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | |
| 収量 (g) | | 260 | 264 | 270 | 254 | 281 | | |
| 重合転化率 (%) | | 61 | 65 | 63 | 61 | 69 | | |

[0090]

[A table 2]

<重合体組成>

| | | | 製 造 例 | | 比較製造例 | | |
|------------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| | 重合体 | | | A 1 | A 2 | B 1 | B 2 |
| 単 量 体 成 分 (モル%) | (a) | HFP | 48.3 | 35.0 | 48.3 | 49.9 | 34.7 |
| | | FPVE | | 14.2 | | | 14.3 |
| | (b 2) | DDVE | 4.5 | | | 4.6 | |
| | (b 1) | MTEGVE | | 4.4 | | | |
| | (c) 成分による 構造単位 (c) | | 2.9 | 1.2 | 2.8 | 0 | 1.2 |
| | (d) | EVE | 34.2 | 45.2 | 38.6 | 35.3 | 45.0 |
| | | VP | 10.1 | | 10.3 | 10.2 | |
| | | HEVE | | | | | 4.8 |
| フッ素含量 (重量%) | | | 46.5 | 50.7 | 49.6 | 46.8 | 52.6 |
| 数平均分子量 | | | 62,000 | 36,000 | 65,000 | 55,000 | 38,000 |
| ガラス転移点 (℃) | | | 41 | 15 | 43 | 38 | 19 |

[0091] [Example 1]

15.0g (A1) of fluorine system copolymers obtained in the example 1 of <preparation of hardenability resin constituent> manufacture 2F/4F/6F copolymer "KYNAR ADS" (Elf Atochem make) 40.0g, Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) 45.0g, Radiation polymerization initiator "the IRUGA cure 907" (Irg.907) (product made from tiba special tee KEMIKARUZU) with 2.0g and diethyl thioxan ton (DETX) 0.5g The MIBK solution (hardenability resin constituent of this invention) of the resin constituent of 10 % of the weight of effective concentration was prepared by dissolving into 922.5g of methyl isobutyl ketone (MIBK), and making it dissolve under 2-hour stirring at a room temperature.

[0092] The refractive index (nD 25) in the wavelength of 539nm in 25 degrees C was measured using the ellipsometer about the sample applied and obtained in the MIBK solution of the above-mentioned resin constituent as assessment of formation of the paint film of a hardenability resin constituent, and a <assessment> (measurement of refractive index) optical property so that the thickness after drying on a silicon wafer might be set to about 0.1 micrometers by the spin coater.

[0093] (Assessment of spreading nature) It is 1 J/cm² under nitrogen-gas-atmosphere mind to the paint film which applied this MIBK solution to the front face of a polyethylene terephthalate film in the bar coating machine of #3 by diluting the MIBK solution of the above-mentioned resin constituent with MIBK further, and using it as 4% of the weight of a solution, and was formed. Ultraviolet rays were irradiated, the hardening film was formed and the laminated film was produced. This laminated film was observed by viewing and the poor film which originates that the poor film resulting from "O", HAJIKI, or spreading nonuniformity was accepted to be to some hardening film in what the poor film resulting from HAJIKI or spreading nonuniformity is not accepted in in "***", HAJIKI, or spreading nonuniformity made "x" what was accepted throughout the hardening film.

[0094] (Assessment of abrasion-proof nature and adhesion) In order to evaluate the abrasion-proof nature of the hardening film, and the adhesion over a base material, the abrasion-proof nature test was carried out by using as a test piece the laminated film used for assessment of spreading nature. namely, "KIMUWAIPU" (made in 10 ** Kimberley) -- using -- the front face of the hardening film -- 1kg/cm² of loads It rubbed repeatedly 25 times on conditions, and the existence of generating of the blemish in the front face concerned was checked visually. And what exfoliation produced that neither exfoliation of the hardening film nor generating of a blemish was accepted on some of "O" and hardening film, or the muscle-like blemish generated on the front face of the hardening film was made into "x."

[0095] (Assessment of antifouling property) the front face (front face of the hardening film) of the laminated film used for assessment of spreading nature as assessment of antifouling property -- an oily black ink marker -- "-- after applying by maqui super-thin" (Zebra company make) and leaving it for 5 minutes in a room temperature, KIMUWAIPU (above-mentioned) estimated the wiping condition of ink 10 round-trip ***** visually. That in which marks remained "O" and a little what was able to wipe off ink easily was made into "***", and what was hardly able to be wiped off was made into "x." Furthermore, the contact angle of pure water was measured. The above result is shown in a table 4.

[0096] [Examples 2-4 and examples 1-3 of a comparison] Except having changed the constituent according to the combination formula shown in a table 3, the MIBK solution of a resin constituent was prepared like the example 1, and various properties were evaluated like the example 1 about each of the obtained resin constituent. A result is shown in a table 4. The constituent applied to the examples 1-3 of a comparison here does not contain the (A) component.

[0097]

[A table 3]

<組成物仕込量>

| | | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|-------------------------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 混 合 組 成 (重量部) | (A) 成分 | 種類 仕込量 | A 1 15.0 | A 1 35.0 | A 2 30.0 | A 2 40.0 | | | |
| | 含フッ素 重合体 | KYNAR ADS | 40.0 | | 35.0 | | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| | | 種類 仕込量 | | B 3 20.0 | | B 2 10.0 | B 1 15.0 | B 2 15.0 | B 3 15.0 |
| | (B) 成分 | TMPTA | 45.0 | | 35.0 | | 45.0 | 45.0 | 45.0 |
| | | DPHA | | 15.0 | | | | | |
| | | PETA | | 20.0 | | 40.0 | | | |
| | (C) 成分 | Irg. 907 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | DET X | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | (D) 成分 | 17F | | 10.0 | | 10.0 | | | |
| | 溶剤 | MIBK | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 |

[0098]

[A table 4]

<各組成物の特性>

| | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|--------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 屈折率 (n_D^{25}) | 1.43 | 1.43 | 1.42 | 1.43 | 1.43 | 1.43 | 1.43 |
| 塗布性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |
| 耐擦傷性 (密着性) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 防汚性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 接触角 : (水)(度) | 102 | 106 | 102 | 105 | 101 | 92 | 102 |

[0099] The code in a table shows the following content.

(a) A component, HFP : Hexafluoropropylene and FPVE : Perfluoro (propyl vinyl ether)

[0100] (b1) A component and MTEGVE : A methoxy triethylene glycol vinyl ether (b2) component and DDVE : n-dodecyl vinyl ether [0101] (c) A component and VPS-1001 : it is expressed with the above-mentioned general formula 5, and, for number average molecular weight, the molecular weight of 70,000-90,000, and a polysiloxane part is azo content poly dimethylsiloxane (Wako Pure Chem industrial company make) of about 10,000.

[0102] (d) A component, EVE : Ethyl vinyl ether and VP : An N-vinyl-2-pyrrolidone and HEVE : Hydroxyethyl vinyl ether [0103] (Thermal polymerization initiator)

- LPO : JIRAU roil peroxide [0104] (Fluorine polymer)

- KYNAR ADS: Vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, copolymer of hexafluoropropylene (Elf Atochem make)

[0105] (B) A component and TMPTA : Trimethylolpropane triacrylate and DPHA : Dipentaerythritol

hexaacrylate and PETA : Pentaerythritol thoria chestnut rate [0106] (C) Component and Irg.907:2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-MORIHORINO-propane-1-ON (product made from tiba special tee KEMIKARUZU)

- DETX : Diethyl thioxan ton [0107] (D) A component and 17F : Heptadeca fluoro decyl acrylate [0108] (Solvent)

- MIBK : Methyl isobutyl ketone [0109]

[Effect of the Invention] According to the fluorine system polymer of this invention, the property excellent in the resin constituent containing this and the especially excellent coating nature can be given. According to the resin constituent of this invention, a refractive index is low, it excels in an optical property (the acid-resisting effectiveness), the good hardening film of abrasion-proof nature and antifouling property can be formed continuously, and the hardening film formed is not made to generate the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI from excelling especially in coating nature. A refractive index is low, is excellent in an optical property (the acid-resisting effectiveness), and consists of good hardening film of abrasion-proof nature and antifouling property, and, moreover, the antireflection film of this invention does not have the poor film resulting from spreading unevenness or HAJIKI.

[0110] The resin constituent of this invention is formation of optical materials, such as antireflection film and an optical-fiber matrix, and a charge of antifouling coating lumber, It can be suitably used as the charge of coating lumber which harnessed the weatherability which is the property of fluorine ingredient original again, the charge of weathering film lumber, and a charge of coating lumber. Moreover, the hardening film formed from the resin constituent of this invention is water repellence, It excels also in weatherability and they are hydrofuge and a coating ingredient for moisture proof, It can be suitably used as a charge of super-weatherability coating lumber. And since the resin constituent of this invention dissolves in a common hydrocarbon system solvent, it is cheap, can provide an environment with an ingredient with little effect, and, moreover, shows good radiation-curing nature. Furthermore, since the antireflection film of this invention has the outstanding transparency over a low refractive index and the low light, it demonstrates the good acid-resisting effectiveness.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88122

(P 2 0 0 2 - 8 8 1 2 2 A)

(43) 公開日 平成14年 3月27日 (2002. 3. 27)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------------|------|------------|-------------|
| C08F214/18 | | C08F214/18 | 2K009 |
| 2/44 | | 2/44 | C 4J011 |
| 2/46 | | 2/46 | 4J026 |
| 216/14 | | 216/14 | 4J038 |
| 291/04 | | 291/04 | 4J100 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全16頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|-------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2000-277815 (P 2000-277815) | (71) 出願人 | 000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地 2 丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成12年 9 月13日 (2000. 9. 13) | (72) 発明者 | 渡邊 房香 東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 西川 昭 東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100078754 弁理士 大井 正彦 |
| | | 最終頁に続く | |

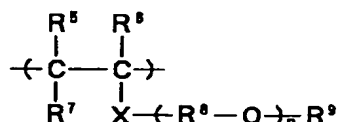
(54) 【発明の名称】 フッ素系重合体、硬化性樹脂組成物および反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 形成される硬化膜に塗布むらやハジキに起因する膜不良を発生させない塗工性に優れた硬化性の樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) フッ素含有オレフィン化合物由来の構造単位、下記一般式2または一般式3で表される構造単位、アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来の構造単位、および共重合性単量体に由来の構造単位からなり、フッ素含量が30重量%以上であり、Mnが5,000以上であるフッ素系重合体；(B) 多官能(メタ)

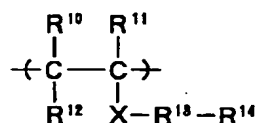
一般式 2



アクリレート化合物；並びに (C) 放射線重合開始剤を含有する。(下記式中、R⁵ ~ R⁷、R¹⁰ ~ R¹²は水素またはC₁ ~ C₆のアルキル基、R⁸はC₂ ~ C₆のアルキレン基、R⁹は水素、C₁ ~ C₃₀のアルキル基またはアリール基、R¹³はC₆ ~ C₃₀の鎖状アルキレン基、R¹⁴は水素または水酸基、Xは酸素または-COO-もしくは-OCO-で表される基を示し、nは3以上の整数を示す。)

【化1】

一般式 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式1で表される構造単位、

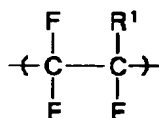
(b) 下記一般式2で表される構造単位および／または下記一般式3で表される構造単位、

(c) アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する下記一般式4で表される構造単位、並びに

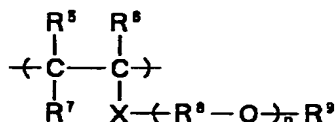
(d) 共重合性単量体に由来する構造単位からなり、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000以上であるフッ素系重合体。

【化1】

一般式1



一般式2



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、 R^8 は炭素数が2～6のアルキレン基、 R^9 は水素原子、炭素数1～30のアルキル基、または置換基を有していてもよいアール基、 R^{13} は炭素数が6～30の鎖状アルキレン基、 R^{14} は水素原子または水酸基、Xは酸素原子または ---CO 30 O--- もしくは ---OCO--- で表される基を示し、nは3以上の整数を示す。)

【化3】

一般式4



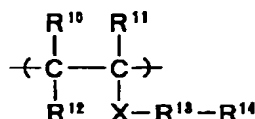
(式中、 R^{15} および R^{16} は、同一でも異なってもよく、40 水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアール基を示す。)

【請求項2】 (a) 上記一般式1で表される構造単位20～70モル%、(b) 上記一般式2で表される構造単位および／または上記一般式3で表される構造単位0.5～15モル%、(c) アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する上記一般式4で表される構造単位0.1～20モル%、並びに(d) 共重合性単量体に由来する構造単位10～70モル%からなり、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分 50

【式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン化アルキル基、 ---OR^2 (R^2 は炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数1～6のハロゲン化アルキル基を示す。) で表される基、または $\text{---OR}^3 \text{OR}^4$ (R^3 はアルキレン基もしくはハロゲン化アルキレン基を示し、 R^4 は炭素数1～6のアルキル基もしくは炭素数1～6のハロゲン化アルキル基を示す。) で表される基を示す。]

【化2】

一般式3



子量が5,000以上であるフッ素系重合体。

【請求項3】 (A) 請求項1または請求項2に記載のフッ素系重合体、(B) 1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物、および(C) 放射線重合開始剤を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フッ素系重合体、硬化性樹脂組成物および反射防止膜に関し、更に詳しくは、屈折率が低くて反射防止特性に優れ、耐擦傷性および防汚性の良好な硬化膜を形成することができ、特に塗工性に優れた硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を構成するフッ素系重合体、当該硬化性樹脂組成物の硬化物よりなる反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、各種の表示装置の視認性を向上させるための手段として、低屈折率材料から構成される反射防止膜を当該表示装置の基板に被覆することが行われている。ここに、反射防止膜を形成する方法としては、例えば、フッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。

【0003】 また、低いコストで、大型の表示装置に対しても反射防止膜を形成することのできる方法として、

屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が提案されている（特開昭 64-1527 号公報，特開平 6-115023 号公報参照）。

【0004】さらに、本発明者らは、透明性に優れ、かつ低屈折率で良好な反射防止効果を発揮することができ、更に耐擦傷性および防汚性に優れた硬化膜を連続的に形成することができる樹脂組成物として、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が 30 重量 % 以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が 5,000 以上であるオレフィン系重合体、1 分子中に（メタ）アクリロイル基を 2 個以上含有する多官能（メタ）アクリレート化合物、および放射線重合開始剤を含有する放射線硬化型の樹脂組成物について提案している（特開 2000-17028 号公報参照）。

【0005】

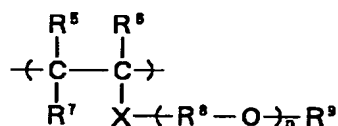
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に記載の放射線硬化型の樹脂組成物を含めて、従来のフッ素系重合体組成物は、基板に対する濡れ性に劣り、形成される硬化膜に塗布むらやハジキに起因する膜不良が発生するという問題がある。

【0006】このような問題を解決するために、フッ素系重合体中のフッ素含量を低減したり、前記オレフィン系重合体の主鎖中におけるポリシロキサンセグメントの含有割合を低減したりすることにより、組成物の塗工性を改良することも考えられる。

【0007】しかしながら、フッ素系重合体中のフッ素含量を低減すると、形成される硬化膜の屈折率が上昇して、所期の光学特性（反射防止効果）を発揮することができない。また、前記オレフィン系重合体の主鎖中におけるポリシロキサンセグメントの含有割合を低減すると、耐擦傷性（膜強度）および防汚性の良好な硬化膜を形成することができない。

【0008】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第 1 の目的は、屈折率が低くて光学特性（反射防止効果）に優れ、耐擦傷性および防汚性の良好な硬化膜を連続的に形成することができ、特に

一般式 2



【0013】（式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基、 R^8 は炭素数が 2～6 のアルキレン基、 R^9 は水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基、 R^{13} は炭素数が 6～30 の鎖状アルキレン基、 R^{14} は水素原子または水酸基、X は酸素原子

塗工性に優れ、形成される硬化膜に塗布むらやハジキに起因する膜不良を発生させない放射線硬化型の樹脂組成物を提供することにある。本発明の第 2 の目的は、硬化性樹脂組成物に優れた塗工性を付与することができるフッ素系重合体を提供することにある。本発明の第 3 の目的は、屈折率が低くて光学特性（反射防止効果）に優れ、耐擦傷性および防汚性の良好な硬化膜からなり、しかも、塗布むらやハジキに起因する膜不良のない反射防止膜を提供することにある。

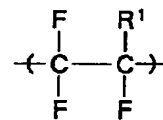
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のフッ素系重合体は、（a）下記一般式 1 で表される構造単位、（b）下記一般式 2 で表される構造単位および／または下記一般式 3 で表される構造単位、（c）アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する下記一般式 4 で表される構造単位、並びに（d）共重合性単量体に由来する構造単位からなり、フッ素含量が 30 重量 % 以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が 5,000 以上であることを特徴とする。

【0010】

【化 4】

一般式 1

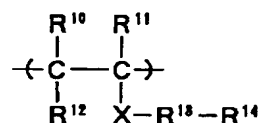


【0011】〔式中、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基、 $-\text{OR}^2$ （ R^2 は炭素数 1～6 のアルキル基もしくは炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基を示す。）で表される基、または $-\text{OR}^3 \text{OR}^4$ （ R^3 はアルキレン基もしくはハロゲン化アルキレン基を示し、 R^4 は炭素数 1～6 のアルキル基もしくは炭素数 1～6 のハロゲン化アルキル基を示す。）で表される基を示す。〕

【0012】

【化 5】

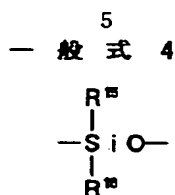
一般式 3



または $-\text{COO}-$ もしくは $-\text{OCO}-$ で表される基を示し、n は 3 以上の整数を示す。）

【0014】

【化 6】



【0015】（式中、 R^{a} および R^{b} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。）

【0016】本発明のフッ素系重合体は、（a）上記一般式1で表される構造単位20～70モル%、（b）上記一般式2で表される構造単位および/または上記一般式3で表される構造単位0.5～15モル%、（c）アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する上記一般式4で表される構造単位0.1～20モル%、並びに（d）共重合性単量体に由来する構造単位10～70モル%からなり、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000以上であることを特徴とする。

【0017】本発明の硬化性樹脂組成物は、（A）本発明のフッ素系重合体（以下「（A）成分」ともいう。））、（B）1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上含有する多官能（メタ）アクリレート化合物（以下「（B）成分」ともいう。））、および（C）放射線重合開始剤（以下「（C）成分」ともいう。））を含有することを特徴とする。本発明の反射防止膜は、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】<フッ素系重合体>本発明の硬化性樹脂組成物には、本発明のフッ素系重合体よりなる（A）成分が必須の成分として含有される。本発明のフッ素系重合体は、（a）上記一般式1で表される構造単位（以下「構造単位（a）」という。））、（b）上記一般式2で表される構造単位（以下「構造単位（b1）」という。））および/または上記一般式3で表される構造単位（以下「構造単位（b2）」という。））、（c）アゾ基含有ポリシロキサン化合物に由来する上記一般式4で表される構造単位（以下「構造単位（c）」という。））、並びに（d）共重合性単量体に由来する構造単位（以下「構造単位（d）」という。））からなり、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5,000以上である点に特徴を有する。

【0019】本発明のフッ素系重合体は、構造単位（a）を構成するフッ素含有オレフィン化合物（以下「（a）成分」という。）と、構造単位（b1）を構成する単量体（以下「（b1）成分」という。））および/または構造単位（b2）を構成する単量体（以下「（b2）成分」という。）と、構造単位（c）を構成するアゾ基含有ポリシロキサン化合物（以下「（c）成分」と

いう。）と、構造単位（d）を構成する共重合性単量体（以下「（d）成分」という。）とを反応させることにより得ることができる。ここに、（d）成分である「共重合性単量体」とは、上記の（a）成分、（b1）成分および/または（b2）成分と共重合可能な単量体をいう。

【0020】<（a）成分>本発明のフッ素系重合体を得るために使用する（a）成分としては、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば（1）テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；（2）アルキルパーフルオロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテル類；（3）パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類；（4）パーフルオロ（プロポキシプロピルビニルエーテル）などのパーフルオロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。以上のうち、特にフルオロオレフィン類、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類、またはパーフルオロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類が好ましく、これらを組み合わせて使用することもできる。具体的には、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロプロピルビニルエーテルまたはパーフルオロプロポキシプロピルビニルエーテルのうちから選ばれた1種または2種以上を使用するのが好ましい。

【0021】（a）成分を使用して構造単位（a）が導入されることにより得られるフッ素系重合体を（A）成分として含有する樹脂組成物（本発明の硬化性樹脂組成物）およびその硬化物は、屈折率が低くて光学特性（反射防止効果）に優れたものとなる。

【0022】本発明のフッ素系重合体において、構造単位（a）の割合は、通常20～70モル%とされ、好ましくは30～60モル%、より好ましくは45～55モル%とされる。構造単位（a）の割合が20モル%未満では、得られるフッ素系重合体中のフッ素含量が過少となり、これを含有する樹脂組成物の硬化物は屈折率が十分に低いものとなりにくい。一方、構造単位（a）の割合が70モル%を超えると、得られるフッ素系重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる樹脂組成物の硬化物は、透明性および基材への密着性が小さいものとなる。

【0023】<（b1）成分>本発明のフッ素系重合体を得るために使用する（b1）成分の具体例としては、（1）メトキシトリエチレングリコールビニルエーテル、トリエチレングリコール（モノ）ビニルエーテル、エトキシポリエチレングリコールビニルエーテルなどの

ポリアルキレングリコールビニルエーテル類；(2) ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート類などを挙げることができる。これらのうち、ポリアルキレングリコールビニルエーテル類が好ましく、特にメトキシトリエチレングリコールビニルエーテルが好ましい。

【0024】(b1)成分により導入される構造単位(b1)を表す上記一般式2において、 R^5 、 R^6 、 R^7 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、 R^8 は炭素数が2～6、好ましくは2～3のアルキレン基、 R^9 は水素原子、炭素数1～30のアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基、Xは酸素原子または $-COO-$ もしくは $-OCO-$ で表される基を示す。 n は3以上、好ましくは3～50の整数を示す。

【0025】ここに、構造単位(b1)を構成するポリオキシアルキレン基〔 $(R^8O)_n$ 〕が比較的長い分子鎖となるため、当該構造単位(b1)を有するフッ素系重合体は、多官能(メタ)アクリレート化合物との相溶性が高いものとなる。

【0026】従って、(b1)成分を使用して構造単位(b1)が導入されることによって得られるフッ素系重合体を(A)成分として含有し、多官能(メタ)アクリレート化合物を(B)成分として含有する樹脂組成物(本発明の硬化性樹脂組成物)には、両成分の相溶性が高いことに起因して優れた塗工性が発現され、当該樹脂組成物によれば、塗布むらやハジキに起因する膜不良のない硬化膜(反射防止膜)を形成することができる。

【0027】<(b2)成分>本発明のフッ素系重合体を得るために使用する(b2)成分の具体例としては、

(1) n -ヘキシルビニルエーテル、 n -オクチルビニルエーテル、 n -ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；(2) ノナンジオール(モノ)ビニルエーテル、ヘキサジオール(モノ)ビニルエーテルなどのヒドロキシアシルビニルエーテル類；(3) ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、 n -ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類；(4) ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ノナンジオールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアシル(メタ)アクリレート類；(5) カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのカルボン酸ビ

ニルエステル類などを挙げることができる。これらのうち、ノナンジオール(モノ)ビニルエーテル、ヘキサジオール(モノ)ビニルエーテルなどのヒドロキシアシルビニルエーテル類；ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ノナンジオールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアシル(メタ)アクリレート類；カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類； n -ドデシルビニルエーテルが好ましい。

【0028】(b2)成分により導入される構造単位(b2)を表す上記一般式3において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、 R^{13} は炭素数が6～30、好ましくは8～20の鎖状アルキレン基、 R^{14} は水素原子または水酸基、Xは酸素原子または $-COO-$ もしくは $-OCO-$ で表される基を示す。

【0029】ここに、構造単位(b2)を構成する鎖状アルキレン基(R^{13})が、炭素数6～30と比較的長い分子鎖であるため、当該構造単位(b2)を有するフッ素系重合体は、多官能(メタ)アクリレート化合物との相溶性が高いものとなる。

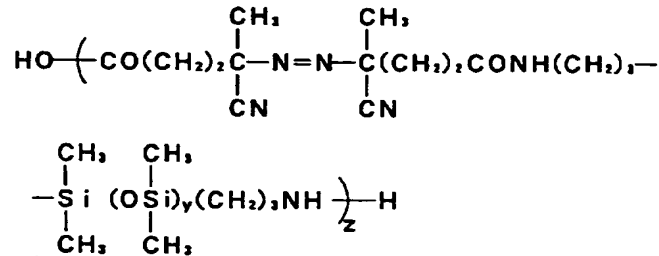
【0030】従って、(b2)成分を使用して構造単位(b2)が導入されることによって得られるフッ素系重合体を(A)成分として含有し、多官能(メタ)アクリレート化合物を(B)成分として含有する樹脂組成物(本発明の硬化性樹脂組成物)には、両成分の相溶性が高いことに起因して優れた塗工性が発現され、当該樹脂組成物によれば、塗布むらやハジキに起因する膜不良のない硬化膜(反射防止膜)を形成することができる。

【0031】本発明のフッ素系重合体において、構造単位(b1)および構造単位(b2)の合計割合は、通常0.5～15モル%とされ、好ましくは1～10モル%、さらに好ましくは3～6モル%とされる。構造単位(b1)および構造単位(b2)の合計割合が0.5モル%未満では、得られるフッ素系重合体と(B)成分との相溶性が低く、得られる樹脂組成物の塗工性を十分に向上させることができず、本発明の目的を十分に達成することができない。一方、この合計割合が15モル%を超えると、重合反応による収率が低下すると共に、得られるフッ素系重合体の屈折率が上昇するため、得られる樹脂組成物の硬化物の光学特性が低下する。このように、構造単位(b1)および構造単位(b2)の合計割合が0.5～15モル%と低くても、樹脂組成物の塗工性の向上効果を十分に達成することができることは驚くべきことである。

【0032】<(c)成分>本発明のフッ素系重合体を得るために使用する(c)成分であるアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $-N=N-$ で示される熱解裂容易なアゾ基を含有するとともに、当該フッ素系重合体の主鎖中に導入される構造単位(c)(上記一般式4で表され

るポリシロキサンセグメント)を有する化合物であり、例えば特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。(c)成分の具体例としては、下記一般式5で表される化合物を挙げる

一般式 5



(式中、 $y=10\sim500$ 、 $z=1\sim50$ である。)

【0034】(c)成分として使用することのできる化合物の市販品としては、例えば「VPS-0501」、「VPS-1001」(以上、和光純薬工業社製)などを挙げる事ができる。

【0035】(c)成分を使用して構造単位(c)が主鎖中に導入されることにより、得られるフッ素系重合体を(A)成分として含有する樹脂組成物(本発明の硬化性樹脂組成物)により形成される硬化膜(反射防止膜)は、その表面に摺動性が発現されて、耐擦傷性が大幅に改善される。また、当該硬化膜の表面は、疎水化されるために、防汚性も格段に向上する。

【0036】本発明のフッ素系重合体において、構造単位(c)(上記一般式4で表されるポリシロキサンセグメント)の割合は、通常0.1~20モル%とされ、好ましくは0.1~15モル%、さらに好ましくは0.1~10モル%とされる。構造単位(c)の割合が20モル%を超える場合には、得られるフッ素系重合体は透明性に劣ったものとなり、また、当該フッ素系重合体を含有する樹脂組成物の塗布時にハジキなどが発生し、本発明の目的を十分に達成することができない。

【0037】<(d)成分>本発明のフッ素系重合体を得るために使用する共重合性単量体である(d)成分の具体例としては、(1)メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(2)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；(3)エチレン、プロピレン、イソブテンなどの α -オレフィン類；(4)スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p-tert*-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、*o*-クロロスチレン、*m*-ク

ことができる。

【0033】

【化7】

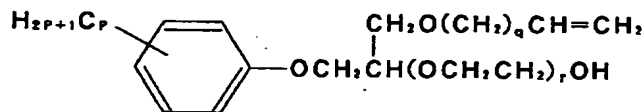
ロロスチレン、*p*-クロロスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、*p*-メトキシスチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物；(5)(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物；(6)アルキル(メタ)アクリレート類；(7)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；(8)フェノキシアルキル(メタ)アクリレート類；(9)アルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；(10)シクロアルキル(メタ)アクリレート類；(11)下記一般式6で示される化合物などからなる反応性乳化剤類；(12)ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、下記一般式7または下記一般式8で示される化合物などの(メタ)アクリレート類；(13)(メタ)アクリルアミド類；(14)不飽和カルボン酸エステル類；(15)不飽和ニトリル類；(16)2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類；(17)2-ヒドロキシエチルアリルエーテルなどの水酸基含有アリルエーテル類；(18)*N*-ビニル-2-ピロリドン、*N*-ビニル-2-カプロラクタムなどの*N*-ビニルラクタム類；(19)エポキシ基、イソシアネート基、その他の各種の官能基を含有する単量体；その他を挙げる事ができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。

【0038】上記の単量体化合物のうち、本発明のフッ素系重合体を得るための重合反応における収率を高くする点からは、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、またはカルボン酸ビニルエステル類が好適に使用される。また、本発明のフッ素系重合体中に共重合されるフッ素含量を高くする点からは、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの低分

脂環式単量体を使用することが有効である。さらに、得られる樹脂組成物に良好な塗布性およびレベリング性を付与する点からは、N-ビニル-2-ピロリドンなどのN-ビニルラクタム類が好適に使用される。

【 0 0 4 0 】

一般式 6

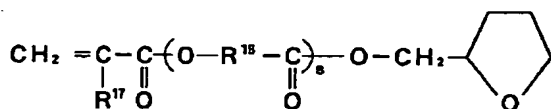


(式中、 R^{17} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{18} は炭素数2～8のアルキレン基を示す。 s は1～8の整数である。)

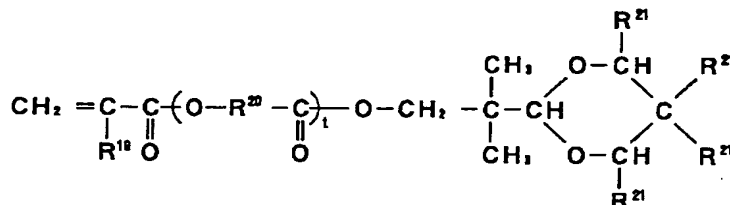
【 0 0 4 2 】

【化10】

一般式 7



一般式 8



め、得られる樹脂組成物の硬化物の光学特性が低下する。

【0046】＜ラジカル開始剤＞（c）成分であるアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、それ自体が熱ラジカル発生剤であり、本発明のフッ素系重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。

【0047】(c)成分と併用することができるラジカル重合開始剤としては、例えばジアシルパーオキシド類、ケトンパーオキシド類、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシエステル類、アゾ系化合物類、過硫酸塩類、ヨウ素含有フッ素化合物；その他を挙げることができる。ヨウ素含有フッ素化合物は単独で、または上記の有機過酸化物、アゾ系化合物あるいは過硫酸塩と併用することができる。これら(c)成分と併用できるラジカル重合開始剤のなかでも、特にジラウロイルパーオキシドが好ましく用いられる。

【0048】＜フッ素系重合体のフッ素含量＞本発明のフッ素系重合体のフッ素含量は、30重量%以上とさ

れ、好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%とされる。これにより、当該フッ素系重合体を(A)成分として含有する樹脂組成物(本発明の硬化性樹脂組成物)およびその硬化物は、屈折率が低くて光学特性(反射防止効果)に優れたものとなる。ここに、本発明のフッ素系重合体における「フッ素含量」は、アリザリンコンプレクス法により測定された値である。

【0049】<フッ素系重合体の数平均分子量>本発明のフッ素系重合体のポリスチレン換算による数平均分子量は5,000以上とされ、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは20,000～100,000とされる。これにより、当該フッ素系重合体を(A)成分として含有する樹脂組成物は、塗工時に適当な粘度を保ち、これによって良好な塗膜表面を得ることができ、しかも、有機溶剤への溶解性にも優れたものとなる。ここに、本発明のフッ素系重合体における「数平均分子量」は、テトラヒドロフランを展開溶剤としたGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定された値である。

【0050】<フッ素系重合体の製造法>本発明のフッ素系重合体を製造するための重合様式としては、ラジカル重合開始剤を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式または連続式の操作などから適宜のものを選択することができる。

【0051】本発明のフッ素系重合体を得るための重合反応は、溶剤を用いた溶剤系で行うことが好ましい。ここに、好ましい有機溶剤としては、例えば、(1)酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；(4)N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；(5)トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。さらに必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類などを混合使用することもできる。なかでも各成分の溶解性の点から、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン等が好ましく用いられる。

【0052】上記のようにして得られる本発明のフッ素系重合体は、その重合反応で得られた反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物として使用することが可能な場合もあるが、重合反応溶液に対して適宜の後処理を行うことも自由である。この後処理としては、例えば重合反応溶液を、アルコールなどよりなる当該フッ素系重合体の不溶化溶剤に滴加して当該フッ素系重合体を凝固させる精製方法に代表される一般的な再沈殿処理を行うことができ、次いで、得られる固形の共重合体を溶剤に溶解させ

ることにより、本発明のフッ素系重合体の溶液を調製することができる。また、重合反応溶液から残留モノマーを除去したものを、そのまま本発明のフッ素系重合体の溶液として使用することもできる。

【0053】<変性されたフッ素系重合体>本発明のフッ素系重合体は、架橋性官能基が導入されることにより変性された共重合体(以下、「架橋性官能基含有共重合体」ともいう。)であってもよく、あるいは光重合性基が導入されることにより変性された共重合体(以下、「光重合性基含有共重合体」ともいう。)であってもよい。

【0054】(1)架橋性官能基含有共重合体：架橋性官能基含有共重合体は、前記(d)成分として、架橋性官能基を含有する共重合性単量体を用いることより、得ることができる。ここに、架橋性官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、ジカルボン酸の無水物基、エポキシ基、アミノ基、加水分解性シリル基、シラノール基、イソシアネート基、チオール基などを挙げることができる。

【0055】架橋性官能基含有重合体を(A)成分として使用し、後述する架橋性化合物を添加して本発明の樹脂組成物を調製することにより、当該樹脂組成物により形成される硬化被膜に架橋構造を導入することができるので、当該硬化被膜は、高い硬度を有し、耐溶剤性や耐薬品性などが更に優れたものとなる。

【0056】(2)光重合性基含有共重合体：光重合性基含有共重合体は、前記架橋性官能基含有共重合体に、その架橋性官能基と反応可能な基および光重合性基を含有する化合物とを反応させ、光重合性基を共重合体に導入することにより、得ることができる。ここに、光重合性基としては、例えば(メタ)アクリロイル基、アルケニル基、シンナモイル基、シンナミリデンアセチル基、ベンザルアセトフェノン基、スチリルピリジン基、 α -フェニルマレイミド基、フェニルアジド基、スルフォニルアジド基、カルボニルアジド基、ジアゾ基、 o -キノンジアジド基、フリルアクリロイル基、クマリン基、ピロン基、アントラセン基、ベンゾフェノン基、スチルベン基、ジチオカルバメート基、キサンテート基、1,2,3-チアアジアゾール基、シクロプロペン基、アザジオキサビシクロ基などを挙げることができ、これらは1種のみでなく2種以上であってもよい。これらのうち、(メタ)アクリロイル基およびシンナモイル基が好ましく、特に好ましくは(メタ)アクリロイル基である。

【0057】光重合性基含有共重合体を調製するための具体的な方法としては、下記の方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(1)水酸基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、(メタ)アクリル酸クロリドを反応させてエステル化する方法。

(2)水酸基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体

に、イソシアネート基を含有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させてウレタン化する方法。

(3) エポキシ基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、(メタ)アクリル酸を反応させてエステル化する方法。

(4) カルボキシル基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、エポキシ基を含有する含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させてエステル化する方法。

【0058】光重合性基含有重合体を(A)成分として使用して得られる本発明の樹脂組成物によれば、この樹脂組成物から得られる塗膜に放射線を照射することにより、反応性希釈剤の光重合反応と共に(A)成分の光重合反応が起こる結果、形成される硬化被膜は架橋構造が導入されたものとなり、当該硬化被膜は、高い硬度を有し、耐溶剤性や耐薬品性などが更に優れたものとなる。

【0059】<硬化性樹脂組成物>本発明の樹脂組成物は、本発明のフッ素系重合体からなる(A)成分、多官能(メタ)アクリレート化合物からなる(B)成分、および放射線重合開始剤からなる(C)成分を含有する。

【0060】本発明の樹脂組成物における(A)成分の含有割合としては、硬化物の光学特性、組成物の塗布性(塗工性)、硬化膜の耐擦傷性を適度に維持する観点から、組成物の合計量を100重量%としたとき(以下、「特定条件下」という。)、10~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~60重量%とされる。また、後述する含フッ素重合体〔フッ素原子を含有する重合体であって、(A)成分を構成する本発明のフッ素系重合体以外の重合体〕を併用する場合には、

(A)成分の配合量を減らすことができる。この場合における(A)成分の含有割合は、特定条件下、1~60重量%であることが好ましく、さらに好ましくは3~40重量%とされる。この場合、(A)成分と含フッ素重合体との合計割合は、10~80重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~60重量%とされる。

【0061】<(B)成分>本発明の樹脂組成物の

(B)成分である多官能性(メタ)アクリレート化合物は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上、好ましくは3~10個、更に好ましくは3~6個含有するものである。このような化合物の具体例としては、例えば、(1)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；(2)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどの多価アルコールのポリ(メ

タ)アクリレート類；(3)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレートなどのイソシアヌレートのポリ(メタ)アクリレート類；(4)トリシクロデカンジイルジメチルジ(メタ)アクリレートなどのシクロアルカンのポリ(メタ)アクリレート類；(5)ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とから得られる(メタ)アクリレートなどのビスフェノールAの(メタ)アクリレート誘導体類；

(6) 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロオクタンジ(メタ)アクリレート、3-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシ-1, 2-ジ(メタ)アクリロイルプロパン、N-n-プロピル-N-2, 3-ジ(メタ)アクリロイルプロピルパーフルオロオクチルスルホンアミドなどの含フッ素(メタ)アクリレート類を挙げることができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましい。

【0062】本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、特定条件下、10~70重量%であることが好ましく、さらに好ましくは20~60重量%とされる。(B)成分の含有割合が10重量%未満の場合には、得られる樹脂組成物の硬化物の硬度や耐擦傷性が十分でなく、この含有割合が70重量%を超えると、得られる樹脂組成物の硬化物の屈折率が高くなって反射防止効果が不十分となる。

【0063】<(C)成分>本発明の樹脂組成物の(C)成分である放射線重合開始剤の具体例としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントノン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピ

ルフェニル) - 2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリホリノフェニル)ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどを挙げることができる。これらの化合物は、単独であるいは2種以上を併用することができる。これらの化合物のうち、特に、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリホリノプロパン-1-オン、ジエチルチオキサントンなどが好ましい。

【0064】(C)成分が含有されることにより、得られる樹脂組成物は十分な硬化性を有するものとなるが、(C)成分の過剰の配合は経済的でないばかりか、得られる樹脂組成物の硬化物を脆化させる原因ともなるので、(C)成分の含有割合は、特定条件下、0.1~20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.2~10重量%とされる。

【0065】<(D)成分>本発明の硬化性樹脂組成物は、上記の(A)成分、(B)成分および(C)成分に、さらに硬化物の特性を向上させる目的で、分子中に不飽和基を1個有する化合物よりなる(D)成分を配合することができる。(D)成分としては、1分子中に

(メタ)アクリロイル基を1個含有する化合物および(B)成分と共重合可能なその他の重合性モノマーを挙げることができる。

【0066】(D)成分の具体例としては、本発明のフッ素系重合体を得るために使用する(a)成分、(b1)成分、(b2)成分、(d)成分として例示された化合物や、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類などを挙げることができる。これらの共重合性単量体は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0067】さらに、硬化物の屈折率を低く維持し、防汚性を向上させる観点からはフッ素含有(メタ)アクリレートを、また組成物全体の相溶性を高めると共に、硬化膜の基材への密着力を高める観点からはN-ビニルラクタム類を使用することが特に好ましい。

【0068】(D)成分は、特定条件下、0~30重量%、好ましくは0~20重量%となる割合で配合される。この割合が過剰の場合は、硬化膜の硬度が低いものとなる傾向がある。また、(B)成分と(D)成分の合計量の割合は、特定条件下、10~80重量%とすることが好ましい。

【0069】本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分を有機溶剤下で攪拌等により均一化させることにより、得ることができる。本発明の硬化性樹脂組成物は、これらの混合物をそのまま用いることもできるし、必要に応じて上記(D)成分や各種の添加剤を配合して使用することもできる。

【0070】<含フッ素重合体>本発明の硬化性樹脂組成物には、硬化膜の屈折率を更に低下させ、当該硬化膜の基材に対する密着性を向上させるために、本発明のフッ素系重合体以外のフッ素原子を含有する重合体(以下、単に「含フッ素重合体」という。)を添加することが好ましい。含フッ素重合体は、本発明のフッ素系重合体を得るために使用する(a)成分と同様のフッ素含有オレフィン化合物を、ラジカル重合開始剤の存在下において、単独で重合させることにより、あるいは必要に応じて(b1)成分、(b2)成分、(d)成分として用いられるものと同様の化合物と共に共重合させることによって得ることができる。

【0071】特に好ましい具体的組成の例として、下記を挙げることができる。

(1) フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロエチレン

(2) フルオロオレフィン/アルキルビニルエーテル

(3) フルオロオレフィン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル

(4) フルオロオレフィン/パーフルオロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル

(5) フルオロオレフィン/(パーフルオロアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル

(6) フルオロオレフィン/(パーフルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル

【0072】上記(1)の例は、(B)成分や溶剤との相溶性が高く、耐擦傷性が良好な点で特に好ましいものであり、上記の(2)~(6)の例は、各種官能基をポリマー中に導入して基材に対する密着性などの特性が改良される点で好ましいものである。上記(1)として使用することのできる化合物の市販品としては、「KYNAR ADS」(エルフ・アトケム社製)を挙げることができる。

【0073】<各種添加剤>本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性および硬化後の薄膜の物性の改善、塗膜に対する感光性の付与、その他を目的として、例えば顔料または染料などの着色剤、老化防止剤や紫外線吸収剤などの安定化剤、架橋性化合物、

熱酸発生剤、光酸発生剤、界面活性剤、溶剤、重合禁止剤などの各種の添加剤を含有することができる。特に、形成される硬化膜の硬度および耐久性の改善を目的として、架橋性化合物を添加することが好ましい。これらの使用にあたっては、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化後の透明性を低下させず、かつその溶液に均一に溶解するものを選択するのが好ましい。

【0074】＜顔料または染料等の着色剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、公知のものを使用することができる。

【0075】＜老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる老化防止剤、紫外線吸収剤としては、公知のものを使用することができる。

【0076】＜架橋性化合物＞本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、他の架橋性化合物を配合することにより、当該組成物から形成される硬化膜の硬度を改善することもできる。架橋性化合物の具体例としては、例えば各種アミノ化合物や、ペンタエリスリトール、ポリフェノール、グリコール等の水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。

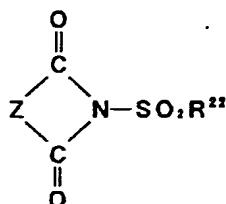
【0077】＜熱酸発生剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる熱酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜を紫外線照射により硬化した後、加熱して更に塗膜の架橋を促進させる場合に、その加熱条件をより穏和なものに改善することができる物質である。この熱酸発生剤の具体例としては、例えば各種脂肪族スルホン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。

【0078】＜光酸発生剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる光酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物中にカチオン感応性基を有する場合、これらの架橋反応を促進させることを可能にする物質である。この光酸発生剤としては、例えば、各種オニウム塩、スルホン化合物、スルホン酸エステル類、下記一般式9で示されるスルホンイミド化合物類、下記一般式10で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げることができる。

【0079】

【化11】

一般式 9



(式中、Zはアルキレン基、アリレン基、アルコキシレン基などの2価の基を示し、R²¹はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などの1価の基を示す。)

【0080】

【化12】

一般式 10



(式中、R²²およびR²⁴は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などの1価の基を示す。)

【0081】＜重合禁止剤＞本発明の硬化性樹脂組成物には、長期保存中の液安定性を確保する目的で配合することのできる熱重合禁止剤としては、公知のものを使用することができる。

【0082】＜界面活性剤＞本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性をさらに改善する目的で界面活性剤を配合することができる。この界面活性剤としては公知のものを使用することができ、具体的には、例えば各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に硬化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。

【0083】＜溶剤＞本発明の硬化性樹脂組成物は、塗工を容易に行うため、通常、溶剤を必須成分として含むものである。本発明の硬化性樹脂組成物に含有される好ましい溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物の溶液には、

(A)成分として含有されたフッ素系重合体を溶解しない溶剤、例えば水、アルコール類、エーテル類などの貧溶剤を、当該フッ素系重合体が析出しない範囲で併用することができる。これにより、当該硬化性樹脂組成物の溶液がさらに好ましい塗工性を有するものとなる場合がある。このような貧溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコールを挙げることができる。これらの溶剤は単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。

【0084】＜塗膜の形成方法＞本発明の硬化性樹脂組成物は、溶液状として各種の基材に塗布することが可能であり、特に基材が透明基材の場合には優れた反射防止膜が形成される。ここに透明基材としては、例えば無機ガラスの他、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルナン樹脂、トリアセチルセルロースなどの各種透明プラスチック板、フィルム等を挙げることができる。

塗布方法としては公知の方法を使用することができ、特にコーター法、ディッピング法、印刷法などの各種の方法を適用することができる。硬化膜の耐久性を確実に得るためには、紫外線硬化を不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0085】

【実施例】以下、本発明の実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0086】＜製造例1＞

＜フッ素系重合体の製造＞内容積 1.5 リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル 600 g、*n*-ドデシルビニルエーテル (DDVE) 32.2 g、エチルビニルエーテル (EVE) 76.6 g、*N*-ビニル-2-ピロリドン (VP) 33.7 g、アゾ基含有ポリジメチルシロキサン「VPS-1001」（和光純薬工業社製）11.1 g およびジラウロイルパーオキサイド (LPO) 1.9 g を仕込み、ドライアイス-メタノールで -50℃ まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の空気を除去した。次にヘキサフルオロプロピレン (HFP) 273.1 g を仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が 60℃ に達した時点での圧力は 8.1 kgf/cm² を示した。その後 60℃ で 25 時間攪拌下に反応を継続し、圧力が 5.8 kgf/cm² に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応 HFP を放出させてオートクレーブを開放し、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃ にて真空乾燥を行って 260 g のフッ素系共重合体 (A1) (本発明のフッ素系重合体) を得

＜単量体仕込量＞

| | | | | 製 造 例 | | 比較製造例 | | |
|--------------------|------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| | | 重合体 | | A 1 | A 2 | B 1 | B 2 | B 3 |
| 仕 込 量 (g) | (a) | HFP | 273.1 | 173.5 | 289.7 | 273.1 | 180.4 | |
| | | FPVE | | 109.9 | | | 114.2 | |
| | (b2) | DDVE | 32.2 | | | 32.2 | | |
| | (b1) | MTEGVE | | 26.2 | | | | |
| | (c) | VPS- 1 0 0 1 | 11.1 | 3.7 | 11.1 | | 3.7 | |
| | | (d) | EVE | 76.6 | 89.4 | 92.8 | 76.6 | 92.9 |
| | | | VP | 33.7 | | 35.7 | 33.7 | |
| | HEVE | | | | | | 12.6 | |
| | 熱重合 開始剤 | LPO | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | |
| 収量 (g) | | | 260 | 264 | 270 | 254 | 281 | |
| 重合転化率 (%) | | | 61 | 65 | 63 | 61 | 69 | |

【0090】

た。表 1 に、このフッ素系共重合体 (A1) を得るための単量体の仕込量、収量および重合転化率を示す。

【0087】このフッ素系共重合体 (A1) をテトラヒドロフラン (THF) に溶解して調製した 0.5 重量% 溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算による数平均分子量を求めたところ、62,000 であった。さらに、アリザリンコンプレクス法によるフッ素含量、示差熱分析法 (DSC) によるガラス転移温度 (T_g) をそれぞれ測定した。また、¹H-NMR、¹³C-NMR の両 NMR 分析、元素分析を行い、さらにフッ素含量、水酸基価および 600℃ での焼成後の残重量から無機シリカ分を測定し、これらの結果からフッ素系共重合体 (A1) を構成する各単量体成分の割合を求めた。結果は表 2 のとおりである。

【0088】＜製造例 2、比較製造例 1～3＞各単量体の種類および仕込み量を表 1 に示したように変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてフッ素系共重合体 (A2) (本発明のフッ素系重合体) および比較用の共重合体 (B1)～(B3) を調製した。これらの共重合体を構成する各単量体成分の割合および物性は表 2 のとおりである。なお、比較製造例 1 に係る共重合体 (B1) および比較製造例 3 に係る共重合体 (B3) は、それぞれ、(b1) 成分および (b2) 成分の何れも使用しない点で、本発明のフッ素系重合体 [(A) 成分] でないものであり、比較製造例 2 に係る共重合体 (B2) は、(c) 成分を使用しない点で、本発明のフッ素系重合体 [(A) 成分] でないものである。

【0089】

【表 1】

<重合体組成>

| | | | 製 造 例 | | 比較製造例 | | |
|------------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| | 重合体 | | | A 1 | A 2 | B 1 | B 2 |
| 単 量 体 成 分 (モル%) | (a) | HFP | 48.3 | 35.0 | 48.3 | 49.9 | 34.7 |
| | | FPVE | | 14.2 | | | 14.3 |
| | (b 2) | DDVE | 4.5 | | | 4.6 | |
| | (b 1) | MTEGVE | | 4.4 | | | |
| | (c) 成分による 構造単位 (c) | | 2.9 | 1.2 | 2.8 | 0 | 1.2 |
| | (d) | EVE | 34.2 | 45.2 | 38.6 | 35.3 | 45.0 |
| | | VP | 10.1 | | 10.3 | 10.2 | |
| | | HEVE | | | | | 4.8 |
| | フッ素含量 (重量%) | | | 46.5 | 50.7 | 49.6 | 46.8 |
| 数平均分子量 | | | 62,000 | 36,000 | 65,000 | 55,000 | 38,000 |
| ガラス転移点 (℃) | | | 41 | 15 | 43 | 38 | 19 |

【0091】〔実施例1〕

<硬化性樹脂組成物の調製>製造例1で得られたフッ素系共重合体 (A1) 15.0gを、2F/4F/6F共重合体「KYNAR ADS」(エルフ・アトケム社製) 40.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 45.0g、放射線重合開始剤「イルガキュア907」(Irg. 907) (チバスペシャルティケミカルズ(株)製) 2.0g、ジエチルチオキサントン (DETX) 0.5gと共に、メチルイソブチルケトン (MIBK) の922.5g中に溶解し、室温にて2時間攪拌下で溶解させることにより、有効濃度10重量%の樹脂組成物のMIBK溶液(本発明の硬化性樹脂組成物)を調製した。

【0092】<硬化性樹脂組成物の塗膜の形成および評価>

(屈折率の測定) 光学特性の評価として、上記の樹脂組成物のMIBK溶液を、スピンコーターによりシリコンウェーハー上に乾燥後の厚みが約0.1μmとなるように塗布して得られた試料について、エリプソメーターを用いて25℃での波長539nmにおける屈折率(n_D^{25})を測定した。

【0093】(塗布性の評価) 上記の樹脂組成物のMIBK溶液を、更にMIBKで希釈して4重量%の溶液とし、このMIBK溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に#3のパークォーターにて塗布し、形成された塗膜に対して、窒素雰囲気下で1J/cm²の紫外線を照射して硬化膜を形成し、積層フィルムを作製した。この積層フィルムを目視により観察し、ハジキや塗布ムラに起因する膜不良が認められないものを「○」、ハジキや塗布ムラに起因する膜不良が硬化膜の一部に認

められたものを「△」、ハジキや塗布ムラに起因する膜不良が硬化膜の全域に認められたものを「×」とした。

【0094】(耐擦傷性および密着性の評価) 硬化膜の耐擦傷性および基材に対する密着性を評価するため、塗布性の評価に使用した積層フィルムを試験片として耐擦傷性テストを実施した。すなわち、「キムワイプ」(十條キンバリー社製)を用いて硬化膜の表面を荷重1kg/cm²の条件で25回繰り返しこすり、当該表面における傷の発生の有無を目視で確認した。そして、硬化膜の剥離や傷の発生が認められないものを「○」、硬化膜の一部に剥離が生じ、または硬化膜の表面に筋状の傷が発生したものを「×」とした。

【0095】(防汚性の評価) 防汚性の評価として、塗布性の評価に使用した積層フィルムの表面(硬化膜の表面)を油性黒インキマジックペン「マッキー極細」(ゼブラ(株)社製)で塗り、室温に5分間放置した後、キムワイプ(前述)で10往復回こすって、インキのふき取り具合を目視で評価した。容易にインキが拭き取れたものを「○」、若干跡が残ったものを「△」、殆ど拭き取ることができなかったものを「×」とした。さらに純水の接触角を測定した。以上の結果を表4に示す。

【0096】〔実施例2～4および比較例1～3〕表3に示す配合処方に従って構成成分を変更したこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物のMIBK溶液を調製し、得られた樹脂組成物の各々について、実施例1と同様にして各種特性を評価した。結果を表4に示す。ここに、比較例1～3に係る組成物は、(A)成分を含有しないものである。

【0097】

【表3】

<組成物仕込量>

| | | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|-------------------------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 混 合 組 成 (重量部) | (A) 成分 | 種類 仕込量 | A 1 15.0 | A 1 35.0 | A 2 30.0 | A 2 40.0 | | | |
| | 含フッ素 重合体 | KYNAR ADS | 40.0 | | 35.0 | | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| | | 種類 仕込量 | | B 3 20.0 | | B 2 10.0 | B 1 15.0 | B 2 15.0 | B 3 15.0 |
| | (B) 成分 | TMPTA | 45.0 | | 35.0 | | 45.0 | 45.0 | 45.0 |
| | | DPHA | | 15.0 | | | | | |
| | | PETA | | 20.0 | | 40.0 | | | |
| | (C) 成分 | Irg. 907 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | | DETX | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | (D) 成分 | 17F | | 10.0 | | 10.0 | | | |
| | 溶剤 | MIBK | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 | 922.5 |

【0098】

【表 4】

<各組成物の特性>

| | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|-------------------------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 屈折率 (n _D ²⁰) | 1.43 | 1.43 | 1.42 | 1.43 | 1.43 | 1.43 | 1.43 |
| 塗布性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |
| 耐擦傷性 (密着性) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 防汚性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 接触角 : (水)(度) | 102 | 108 | 102 | 105 | 101 | 92 | 102 |

【0099】表中の略号は、下記内容を示す。

(a) 成分

- ・HFP : ヘキサフルオロプロピレン
- ・FPVE : パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)

【0100】(b1) 成分

- ・MTEGVE : メトキシトリエチレングリコールビニルエーテル

(b2) 成分

- ・DDVE : n-ドデシルビニルエーテル

【0101】(c) 成分

- ・VPS-1001 : 上記一般式 5 で表され、数平均分子量が 7~9 万、ポリシロキサン部分の分子量が約 10,000 のアゾ基含有ポリジメチルシロキサン (和光純薬工業社製)

【0102】(d) 成分

- ・EVE : エチルビニルエーテル
- ・VP : N-ビニル-2-ピロリドン
- ・HEVE : ヒドロキシエチルビニルエーテル

【0103】(熱重合開始剤)

- ・LPO : ジラウロイルパーオキサイド

30 【0104】(含フッ素重合体)

- ・KYNAR ADS : フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの共重合体 (エルフ・アトケム社製)

【0105】(B) 成分

- ・TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート
- ・DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- ・PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

40

【0106】(C) 成分

- ・Irg. 907 : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリホリノ-プロパン-1-オン (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製)
- ・DETX : ジエチルチオキサントン

【0107】(D) 成分

- ・17F : ヘプタデカフルオロデシルアクリレート

【0108】(溶剤)

- ・MIBK : メチルイソブチルケトン

50

【0109】

【発明の効果】本発明のフッ素系重合体によれば、これを含有する樹脂組成物に優れた特性、特に優れた塗工性を付与することができる。本発明の樹脂組成物によれば、屈折率が低くて光学特性（反射防止効果）に優れ、耐擦傷性および防汚性の良好な硬化膜を連続的に形成することができ、特に塗工性に優れていることから、形成される硬化膜に塗布むらやハジキに起因する膜不良を発生させない。本発明の反射防止膜は、屈折率が低くて光学特性（反射防止効果）に優れ、耐擦傷性および防汚性の良好な硬化膜からなり、しかも、塗布むらやハジキに

【0110】本発明の樹脂組成物は、反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学材料の形成、防汚コーティング用

材料、またフッ素材料本来の特性である耐候性を活かした塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料として好適に使用することができる。また、本発明の樹脂組成物から形成される硬化膜は、撥水性、耐候性にも優れ、撥水・防湿用コーティング材料、超耐候性塗料用材料として好適に使用することができる。そして、本発明の樹脂組成物は、一般的な炭化水素系溶剤に溶解するため、安価で環境に影響の少ない材料を提供することができ、しかも良好な放射線硬化性を示す。更に、本発明の反射防止膜は、低い屈折率ならびに可視光に対する優れた透明性を有するため、良好な反射防止効果を発揮する。

フロントページの続き

| (51)Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマコード (参考) |
|---------------------------|------|-------------------------|-------------|
| C 0 9 D 4/06 5/00 | | C 0 9 D 4/06 5/00 | Z |
| G 0 2 B 1/11 | | G 0 2 B 1/10 | A |

F ターム(参考) 2K009 AA02 CC14 CC24 CC26 CC42
DD02
4J011 PA66 PA67 PC02 QA12 QA13
QA18 QA23 QA24 QA25 QA27
QB16 QB20 SA03 SA04 SA06
SA25 SA26 SA27 SA34 SA54
SA58 SA61 SA63 SA64 SA78
SA82
4J026 AA12 AA13 AA14 AA17 AA19
AA20 AA21 AA26 AA31 AA37
AA38 AA43 AA45 AA48 AA61
AB28 AC33 AC36 BB01 BB03
DA02 DA12 DA13 DB02 DB36
GA07
4J038 CC021 CD091 CD121 CD131
CE051 CF021 CF091 CG141
CG171 CH251 CK021 FA111
FA171 GA15 GA16 JA29
JA33 JC04 KA03 KA06 MA14
NA01 NA03 NA07 NA11 NA12
NA19 PB08 PB11 PC03 PC08
4J100 AA02S AA03S AA06S AB02S
AB03S AB04S AB07S AB08S
AC26P AC27P AC28P AC31P
AE02R AE02S AE03S AE04S
AE05R AE09Q AE09R AE09S
AE10S AE19S AE38P AE39P
AG02R AG02S AG04S AG05R
AG08S AJ01S AJ02S AJ08S
AJ09S AL02S AL04R AL05R
AL08Q AL08R AL08S AL09S
AQ06S AQ08S AQ12S AQ19S
BA03Q BA03R BA04P BA04Q
BA04S BA08Q BA31S BB18P
BC04S BC43Q BC43S BC53S
CA05 CA06 DA01 DA28 DA62
DA63 DA64 FA03 JA32